

Dissertation

Herstellung und Charakterisierung von Keramik-Matrix-Verbundwerkstoffen mit Metallpartikel- oder Metallfaserverstärkung

Vorgelegt von: Peter Franke
Jahr: 2016
geboren am: 05. November 1982 in: Sebnitz

zum
Erlangen des akademischen Grades

“Doktoringenieur”

(Dr.-Ing.)

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Bernd F. Kieback
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Christos G. Aneziris

Danksagung

Entstanden ist diese Arbeit durch die wissenschaftliche Tätigkeit im Projekt „CeraDuct: Formgebung und Fügen multifunktionaler duktiler Keramik-Metall-Werkstoffverbunde mit definierten Nano/Makro-Strukturmerkmalen für die Energie- und Umwelttechnik (C3)“. Ermöglicht wurde dies im Rahmen des ECEMP („European Centre for Emerging Materials and Processes“) Spitzentechnologieclusters, der mit Mitteln des europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) und des Freistaates Sachsen gefördert wurde.

Mein besonderer Dank geht an meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Bernd Kieback für die Betreuung der Arbeit sowie die vielen wertvollen Hinweise und das langjährig entgegengebrachte Vertrauen. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Christos Aneziris von der Bergakademie Freiberg danke ich recht herzlich für die Bereitschaft zum zweiten Gutachten und freue mich über die sich schließenden Verbindung zu meiner Alma Mater. Ein großer Dank geht ebenfalls an Dr. Mathias Herrmann, Dr. Günter Stephani und Dr. Olaf Andersen für die exzellente wissenschaftliche Zusammenarbeit und stete Unterstützung. All den genannten Herren möchte ich besonders für das, was ich gelernt habe, danken, dessen Wert ich in der Praxis nun noch besser zu schätzen weiß. Mein Dank geht auch an alle Kollegen an den Instituten, die teilweise im Fortgang der Arbeit auch zu Freunden wurden. Die vielen Ideen und der offene Austausch sowie die tatkräftige Unterstützung waren eine sehr große Hilfe. Namentlich in alphabetischer Reihenfolge sind hier Frau Hilger, Frau Jehring, Frau Müller, Frau Recknagel, Frau Richter, Herr Dr. Baumann, Herr Birkigt, Herr Boden, Herr Böhm, Herr Fiedler, Herr Hutsch, Herr Dr. Kalinichenka, Herr Dr. Kirchner, Herr Schlegel, Herr Dr. Scholl, Herr Smuda und Herr Wittig genannt. Ein spezieller Dank geht an Herrn Dr. Marquardt und Herrn Dr. Höhn für die vielen gemeinsamen Stunden am REM. Speziell möchte ich Herrn Dr. Kaina für die gemeinsame ECEMP-Zeit danken.

Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Jäckel vom IAM der Bergakademie Freiberg für seine Bereitschaft, mich bei der technologischen Faseraufbereitung zu unterstützen. Ohne seine Hilfe wäre dies nicht möglich gewesen. Vielen Dank Herr Dr. Oppermann vom IAVT/ZuP der TU Dresden für die ermöglichten CT-Untersuchungen. Herrn Dr. Handke danke ich für die Möglichkeit der Fasercharakterisierung.

Für die Bereitstellung der Edelstahllangfasern geht der Dank an die Firma Bekaert.

Diese Arbeit war eine wundervolle Möglichkeit, die Dresdner Forschungslandschaft mit ihrer Vielfalt kennenzulernen und in dieser auch zu wirken. Vielen Dank an alle beteiligten Personen, die im Vorfeld und in der Durchführung dies ermöglicht haben.

Abschließend danke ich besonders meiner Familie und Freunden für den Zuspruch und Beistand, sowie die Kraft durch das stete Vertrauen diese Arbeit mit all den bekannten Phasen zu vollenden. Diese Arbeit widme ich meinen Großvätern und hoffe sie mit Stolz zu erfüllen.

Inhalt

1	Einleitung.....	9
1.1	Motivation und Gegenstand der Arbeit	9
1.2	Lösungsansatz	10
2	Stand der Technik.....	11
2.1	Zirkoniumdioxidwerkstoffe	11
2.2	Typen von Zirkoniumdioxidwerkstoffen.....	12
2.2.1	Teilstabilisiertes ZrO_2 (PSZ: Partially Stabilized Zirconia)	12
2.2.2	Tetragonal stabilisiertes ZrO_2 (TZP: Tetragonal Zirconia Polycrystals).....	13
2.2.3	Vollstabilisiertes ZrO_2 (FSZ: Fully Stabilised Zirconia)	16
2.3	Verstärkungsmechanismen in Zirkoniumdioxidwerkstoffen	17
2.3.1	Umwandlungsverstärkung von Zirkoniumdioxid	17
2.3.2	Mikrorissbildung.....	20
2.3.3	Rissabschirmung.....	21
2.3.4	Rissverzweigung und Rissbrückeneffekt	21
2.3.5	Mechanische Eigenschaften von Zirkoniumdioxidwerkstoffen	22
2.4	Keramik-Matrix-Verbundwerkstoffe	22
2.4.1	Metallverstärkung von Keramikwerkstoffen.....	24
2.4.1.1.	Arten der Metallverstärkung.....	24
2.4.2	Metallverstärkte Zirkoniumdioxidwerkstoffe	26
2.4.3	Effekte der Partikelverstärkung	29
2.4.3.1.	Einfluss von Partikeln auf die Verdichtung	29
2.4.3.2.	Zähigkeitserhöhende Mechanismen.....	30
2.4.4	Effekt der Kurzfaserverstärkung	33
2.4.5	Perkolationsgrenze	36
2.4.6	Thermische Spannungen in Verbundwerkstoffen	37
2.4.6.1.	Thermischer Ausdehnungskoeffizient von Verbundwerkstoffen	40
2.4.6.2.	Thermische Spannungen in partikelverstärkten Verbundwerkstoffen.....	41
2.4.7	Verstärkung von Zirkoniumdioxidwerkstoffen mit Metall-Fasern	42
3	Schlussfolgerungen und Ziele	43
4	Werkstoffsysteme und experimentelle Methoden	45
4.1	Ausgangsmaterialien.....	45
4.2	Experimentelle Methoden	45
4.2.1	Partikelgrößenanalyse	45
4.2.2	Aufbereitung der Werkstoffsysteme	46
4.2.3	Konsolidierung	47

4.2.4	Diffraktometrie.....	48
4.2.5	Dichtebestimmung.....	49
4.2.6	Mikroskopie	49
4.2.7	Rasterelektronenmikroskopie.....	49
4.2.8	Resonanzfrequenz und Dämpfungsanalyse (RFDA).....	50
4.2.9	Elektrische Leitfähigkeit.....	50
4.2.9.1.	Elektrischer Widerstand und Leitfähigkeit in partikelverstärkten Verbunden.	50
4.2.9.2.	Messprinzip	51
4.2.10	Härte	51
4.2.11	Bruchzähigkeitsbestimmung durch Härteeindrücke	52
4.2.12	Bestimmung der Bruchzähigkeit - SEVNB [Single-Edge-V-Notched Beam]	56
4.2.13	Biegebruchfestigkeit.....	57
5	Teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid: Herstellung, Charakterisierung und Eigenschaften	58
5.1	Ausgangspulver	58
5.2	Konsolidierung.....	60
5.3	Gefüge	61
5.4	Mechanische Eigenschaften	63
5.4.1	Vickershärte und Bruchzähigkeit.....	63
5.4.2	Biegebruchfestigkeit.....	64
6	Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe: Herstellung, Charakterisierung und Eigenschaften	66
6.1	Zirkoniumdioxid/Niob Verbundwerkstoffe	66
6.1.1	Niob Ausgangsmaterial	66
6.1.2	Konsolidierung.....	67
6.1.3	Gefüge	68
6.1.4	Mechanische Eigenschaften	68
6.1.4.1.	Vickershärte und Bruchzähigkeit.....	68
6.1.5	Thermische Spannungen.....	70
6.2	Zirkoniumdioxid/Nickel Verbundwerkstoffe.....	71
6.2.1	Nickel Ausgangsmaterial.....	71
6.2.2	Konsolidierung.....	71
6.2.3	Gefüge	72
6.2.4	Mechanische Eigenschaften	74
6.2.4.1.	Vickershärte und Bruchzähigkeit.....	74
6.2.4.2.	Biegebruchfestigkeit.....	77
6.2.5	Thermische Spannungen.....	78
6.3	Zirkoniumdioxid/Molybdän Verbundwerkstoffe.....	79
6.3.1	Molybdän Ausgangsmaterial.....	79

6.3.2	Konsolidierung.....	79
6.3.3	Gefüge	80
6.3.4	Mechanische Eigenschaften	81
6.3.4.1.	Vickershärte und Bruchzähigkeit.....	81
6.3.4.2.	Biegebruchfestigkeit.....	83
6.3.5	Thermische Spannungen.....	84
6.4	Zirkoniumdioxid/316L (Partikel) Verbundwerkstoffe	85
6.4.1	Konsolidierung.....	85
6.4.2	Gefüge	85
6.4.3	Mechanische Eigenschaften	86
6.4.3.1.	Vickershärte und Bruchzähigkeit.....	86
6.4.3.2.	Biegebruchfestigkeit.....	87
6.4.4	Thermische Spannungen.....	88
6.5	Zirkoniumdioxid/316L (Kurzfasern) Verbundwerkstoffe.....	89
6.5.1	Faseraufbereitung.....	89
6.5.2	Konsolidierung.....	92
6.5.3	Gefüge	93
6.5.4	Elektrische Leitfähigkeit.....	95
6.5.5	Mechanische Eigenschaften	96
6.5.5.1.	Vickershärte und Bruchzähigkeit.....	96
6.5.5.2.	Biegebruchfestigkeit.....	99
7	Diskussion	103
8	Zusammenfassung.....	114
	Literatur	117

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

a	Risslänge
a_c	kritische Risslänge
Al_2O_3	Aluminiumoxid
AlN	Aluminiumnitrid
ATZ	Alumina Toughened Zirconia
b	Probenbreite
B_4C	Borcarbid
c	Risslänge
CaO	Calciumoxid
CeO_2	Cerdioxid
CTE	Coefficient of Thermal Expansion
d	Durchmesser, Abstand, Eindruckdiagonale
E	Elastizitätsmodul
F	Kraft
FSZ	Fully Stabilised Zirconia
G	Schubmodul
G_{Ic}	Rissantriebskraft
h	Probenhöhe
HV	Vickershärte
K	Kompressionsmodul, Spannungsintensitätsfaktor
$K_{\text{IC, IFR}}$	Bruchzähigkeit durch Härteeindruck
K_{IC}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor
$K_{\text{IC, SEVNB}}$	kritischer Spannungsinensitätsfaktor aus SEVNB
l	Länge
l_c	kritische Länge
M	Biegemoment
MeO	Metalloxid
MgAl_2O_4	Spinell
MgO	Magnesiumoxid
$\text{Mol}\%$	Stoffmengenanteil
NiO	Nickeloxid
P	Druck
PSZ	Partially Stabilized Zirconia

r_c	kritischer Radius
RFDA	Resonanzfrequenz und Dämpfungsanalyse
R-Kurve	Risswiderstandskurve
ROM	Rule Of Mixture
s.....	Auflagermaß
SEVNB.....	Single-Edge-V-Notched-Beam
Si_3N_4	Siliziumnitrid
Si_3N_4 (RBSN)	reaktionsgebundenes Siliziumnitrid
Si_3N_4 (SSN)	gesintertes Siliziumnitrid
SiC	Siliziumcarbid
SiO_2	Siliziumoxid
SL.....	Shear Lag-Modell
TiC.....	Titancarbid
TZP	Tetragonal Zirconia Polycrystals
V	Volumenanteil
vol.-%.....	Volumengehalt
W	axiales Widerstandsmoment
WC-Co.....	Wolframcarbid-Cobalt
Y	geometrischer Korrekturfaktor
Y_2O_3	Yttriumoxid
Y-FSZ	Yttrium-vollstabilisiertes Zirkonoxid
Y-PSZ	Yttrium-teilstabilisiertes Zirkonoxid
YSZ	Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid
Y-TZP.....	Yttrium-tetragonal stabilisiertes Zirkonoxid
ZnS.....	Zinkblende
ZrO_2	Zirkoniumdioxid
ZTA	Zirconia Toughened Alumina
γ	Oberflächenenergie
γ_s	spezifische freie Oberflächenenergie
ϵ	Dehnung
ϵ_c	kritische Dehnung
ρ	Dichte
σ_c	Biegebruchspannung
τ	Schubspannung

ν	Poissonzahl
ω	Widerstand
α	Temperaturkoeffizient
ε	Kalibrierungsfaktor
σ	Bruchfestigkeit

1 Einleitung

1.1 Motivation und Gegenstand der Arbeit

Die exzellenten Eigenschaften einer Keramik beziehen sich auf den hohen Schmelzpunkt, die gute Hochtemperaturfestigkeit sowie hohe Elastizitätsmodul- und Härtewerte. Weiterhin zeichnen sich die anorganisch-nichtmetallischen Werkstoffe besonders durch ihre gute Korrosions- und Verschleißbeständigkeit aus.

Die technische Keramik spielt eine wesentliche Rolle in heutigen industriellen Anwendungen und Produkten. Einsatzgebiete finden diese z. B. im Maschinenbau oder der Medizintechnik als Zahn- oder Knochenersatz. Ein besonderer Vorteil ist an dieser Stelle die sehr gute Bioverträglichkeit, die hohe Verschleiß- und mechanische Festigkeit. Besonders wichtig ist die hohe Korrosionsbeständigkeit.

Bedeutende Einsatzgebiete sind die Hochtemperaturanwendungen. Es zählen dazu der Ofenbau, Heizelemente sowie Brennersysteme. Die Einsatztemperaturen können bis zu 2500 °C betragen und bestimmte keramische Werkstoffe zeigen bei diesen Temperaturen noch eine gute Langzeitstabilität.

Keramische Werkstoffe können elektrisch isolierend, halbleitend oder supraleitend sein, bzw. besondere dielektrische und magnetische Eigenschaften aufweisen. Aufgrund dieser Eigenschaften finden sie Anwendung in einer breiten Palette von Bauteilen von Kondensatoren, Isolatoren bis hin zu Varistoren, Heizern sowie verschiedenen Sensoren und Aktoren. Die sehr gute Korrosions- und Verschleißbeständigkeit wird in der Lager- und Dichtungstechnik genutzt.

Bedingt durch die erschwerte Versetzungsbewegung weisen keramische Werkstoffe eine höhere Sprödigkeit auf. Metallische Werkstoffe dagegen sind in der Regel duktil und zeigen meist ein duktilen Bruchverhalten. Lokale Spannungsspitzen können durch plastische Verformung abgebaut werden.

Die Entwicklung von keramischen Faserverbundwerkstoffen hat wesentliche Fortschritte bei der Verbesserung der Eigenschaften erzielen können und das Anwendungsspektrum keramischer Werkstoffe deutlich erweitert. Ein Schwerpunkt aktueller Forschung an Keramiken ist die Überwindung der Sprödigkeit und die Erhöhung der Bruchzähigkeit.

1.2 Lösungsansatz

Eine Kombination der keramischen und metallischen Eigenschaften ist wünschenswert. Eine vielversprechende Forschungsrichtung beschäftigt sich mit den Wechselwirkungen von (duktilen) Metallen als zweite Phase in einer keramischen Matrix. Die fein verteilten Metalle sollen die Rissausbreitung behindern. Es können unterschiedliche Mechanismen wirken. Im Vergleich zur unverstärkten Keramik ist eine höhere Bruchenergie aufzubringen, um den Riss voran zu treiben. Die Erhöhung der Bruchenergie spiegelt sich in einer höheren Bruchzähigkeit wieder.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, das grundsätzlich unterschiedliche Werkstoffverhalten einer Keramik und eines Metalls miteinander zu kombinieren, um die Bruchzähigkeit des Keramik-Metall-Verbundwerkstoffes zu erhöhen.

Um eine duktile Phase in einer spröden Zirkoniumdioxidmatrix zu erzeugen, werden für die Untersuchungen unterschiedliche Metalle eingebracht. Dadurch soll die Bruchzähigkeit als Schadens-toleranz gegenüber dem Totalversagen erhöht werden. Die resultierenden Eigenschaften der Keramik-Metall-Verbundwerkstoffe werden analysiert und charakterisiert.

Die Untersuchungen umfassen das pulvermetallurgische Einbringen von metallischen Pulvern mit verschiedenen Teilchengrößen sowie die chemische Einbringung von Präkursoren, die in nanokristalline Metallpartikel umgewandelt werden. Dabei kommen verschiedene Metalle mit unterschiedlichen Wechselwirkungen und Spannungen durch thermische Fehlpassungen in der Matrix zur Anwendung. Zusätzlich wird die Auswirkung der Variation der Verstärkungsform (Partikel/Faser) und des Metallgehaltes untersucht.

2 Stand der Technik

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen, auf denen diese Arbeit, basiert erörtert werden. Der Matrixwerkstoff für den Keramik-Metall-Verbundwerkstoff wird ebenfalls ausführlich beschrieben. Es werden mögliche Mechanismen und Effekte zu Erhöhung der Bruchzähigkeit vorgestellt. Auch die Probleme, die bei dem Zusammenführen unterschiedlicher Werkstoffgruppen auftreten, werden kurz dargestellt.

2.1 Zirkoniumdioxidwerkstoffe

Das Zirkoniumdioxid (ZrO_2) zeichnet sich durch seine Polymorphie aus. Beim Abkühlen von reinem ZrO_2 aus der Schmelze kristallisieren die Körner zuerst kubisch, wandeln sich danach in eine tetragonale Phase um und verbleiben schließlich in einer monoklinen Tieftemperaturphase. Die Umwandlungstemperaturen und Phasen sowie entsprechende Gitterdaten und den Dichten zeigt Tabelle 1 [1-3]:

Tabelle 1: Eigenschaften von Zirkoniumdioxid [1-3]

$\text{Schmelze} \xrightarrow{2680\text{ °C}} \text{kubisch} \xrightarrow{2370\text{ °C}} \text{tetragonal} \xrightleftharpoons[950\text{ °C}]{1170\text{ °C}} \text{monoklin}$			
Raumgruppe	$F_{m\bar{3}m}$	$P4_2/nmc$	$P2_1/c$
Gitterdaten [Å]	$a = 5,124$	$a = 5,094$ $c = 5,177$	$a = 5,156$ $c = 5,304$ $b = 5,191$ $\beta = 98,9^\circ$
Dichte ρ [g/cm³]	6,090 (berechnet)	6,100 (berechnet)	5,830

Bei der Umwandlung von kubisch zu tetragonal erfolgt nur eine leichte Verzerrung des kubischen Gitters. Dies führt zu einer geringen Dichteänderung. Beim Umklappen von tetragonal zu monoklin ändert sich die Dichte hingegen signifikant. Diese martensitische, da reversibel und displaziv, Phasenumwandlung von tetragonal zu monoklin ist mit einer Volumenzunahme von 3 bis 5 % [4] verbunden. Bei der Gitterumklappung können derartige Spannungen entstehen, dass es in dem Sinterkörper, der bei Temperaturen zwischen 1450 und 1700 °C gesintert wurde, zu intensiver Rissbildung kommt. Durch Zugabe von Stabilisatoren, welche die Phasenumwandlung zu niedrigeren Temperaturen verschieben, können rissfreie ZrO_2 -Keramiken hergestellt werden. Die wichtigsten Stabilisatoren sind CaO, MgO, Seltenerdoxide und Y_2O_3 . Abhängig vom Gehalt der Stabilisatoren, wird in teilstabilisiertes ZrO_2 (PSZ: Partially Stabilized Zirconia), tetragonal stabilisiertes ZrO_2 (TZP: Tetragonal Zirconia Polycrystals) sowie vollstabilisiertes ZrO_2 (FSZ: Fully Stabilised Zirconia) unterschieden.

Der Modifikationswechsel von tetragonal zu monoklin kann jedoch auch positiv als Umwandlungsverstärkung genutzt werden. Dies erhöht die Festigkeit und Bruchzähigkeit. Die Umwandlung darf jedoch nicht spontan beim Abkühlen der Keramik erfolgen, sondern muss gezielt eingesetzt werden.

Die Forschung zur Umwandlungsverstärkung in ZrO_2 hat bereits 1965 begonnen und fand ihren Höhepunkt von 1980 bis 1992 [2].

Generell gilt für Zirkoniumdioxidwerkstoffe, dass die hohe Bruchzähigkeit von PSZ und TZP mit steigender Temperatur abnimmt. Dies ist dadurch bedingt, dass durch die Erhöhung der Temperatur die Stabilität der tetragonalen Phase zunimmt und dementsprechend die chemische Triebkraft für den Modifikationswechsel von tetragonal zu monoklin geringer wird [5]. Voraussetzung für eine effektive Nutzung der Umwandlungsverstärkung ist die gleichzeitige Minimierung innerer Gefügedefekte.

Auf die möglichen Stabilisierungen und deren Eigenschaften von Zirkoniumdioxid wird in dem folgenden Abschnitt genauer eingegangen.

2.2 Typen von Zirkoniumdioxidwerkstoffen

2.2.1 Teilstabilisiertes ZrO_2 (PSZ: Partially Stabilized Zirconia)

Das Gefüge besteht aus einer kubischen Matrix mit feinen tetragonalen Ausscheidungen. Für die Herstellung werden dem ZrO_2 Stabilisatoren zugefügt. Aufgrund der unterschiedlichen Phasenbildung variiert der entsprechende Anteil je nach Zusammensetzung (CaO , MgO , Y_2O_3 , etc.). Ein Beispiel zeigt das Phasendiagramm von ZrO_2 - MgO (Bild 1). Nach dem Sintern im Stabilitätsbereich des kubischen Mischkristalls wird die Temperatur beim Abkühlen im kubisch-tetragonalen Phasenbereich gehalten. Dabei scheiden sich linsenförmige, tetragonale Partikel aus der kubischen Matrix aus [1, 2].

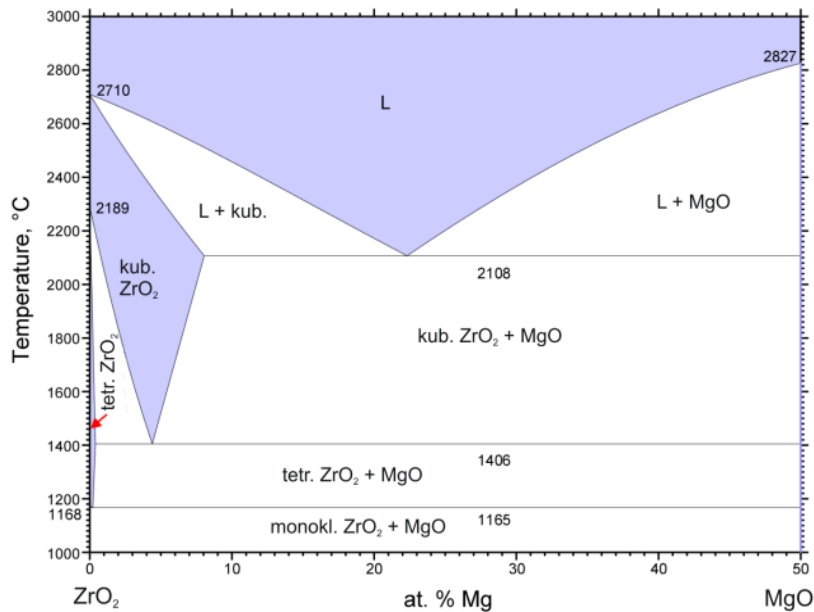


Bild 1: Quasibinäres System ZrO₂-MgO [6, 7]

Die Größe und der Anteil der tetragonalen Ausscheidungen kann mittels Variation von Haltezeit und Temperatur gesteuert werden. Eine erfolgreiche Verstärkung kann nur in dichten Werkstoffen erfolgen, da die spannungsinduzierte Umwandlung eine gewisse Grundfestigkeit des Gefüges voraussetzt. Die typischen Bereiche für die Zugabe von Oxiden liegt zum Beispiel bei CaO bei 7,5 bis 8,7 mol.% und für MgO bei 8,5 bis 10 mol.% [1, 2]. Charakteristische Keimgrößen der tetragonalen linsenförmigen Ausscheidungen liegen am Anfang bei 5 bis 10 nm und können durch die Haltezeit aufgrund von Partikelwachstum auf bis zu 0,2 µm wachsen. Vergrößert sich die tetragonale Ausscheidung durch Kornwachstum aufgrund zu langer Haltezeiten weiter, so ist ein spontanes Umklappen in die monokline Modifikation bereits beim Abkühlen möglich. Dies ist technisch unerwünscht.

2.2.2 Tetragonal stabilisiertes ZrO₂ (TZP: Tetragonal Zirconia Polycrystals)

Die bei Raumtemperatur stabilisierte tetragonale Phase kann durch das Einbringen verschiedener Elemente synthetisiert werden. Es werden hierbei drei Effekte unterschieden. Zum einen das Einbringen von Sauerstoffleerstellen durch dreiwertige Kationen (z. B.: Gd³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺ oder Y³⁺) [8] und zum anderen das Erzeugen von Gitterverzerrungen durch größere und kleinere vierwertige Kationen (z. B.: Ti⁴⁺, Ge⁴⁺, Ce⁴⁺) [9]. Als Letztes können ladungskompensierende Verbindungen (YNbO₄, YTaO₄) [10] genutzt werden.

Technisch relevant sind zur heutigen Zeit jedoch nur Y₂O₃ und CeO₂. Ein wesentlicher Vorteil der beiden Oxide ist die hohe Löslichkeit im ZrO₂. Durch die Zugabe von Y₂O₃ und CeO₂ kann die tetragonale Modifikation vollständig stabilisiert werden und das Gefüge besteht daher bei Raumtemperatur fast ausschließlich aus (meta-) stabilen tetragonalen Körnern. Diese werden zusammen mit der kubischen Phase durch die Mischkristallbildung zu niedrigen Temperaturen hin stabilisiert.

Der Anteil monokliner oder kubischer Phasen wird bei diesem Werkstofftyp gezielt minimiert. Die tetragonale Phase kann sich im Bereich eines Spannungsfeldes spontan in die monokline Phase umwandeln. Typische Werkstoffe werden mit 3 Mol% bis zu 8 Mol-% Y_2O_3 und 12 bis 20 Mol-% CeO_2 hergestellt [1, 2].

Technisch von Bedeutung ist das System ZrO_2 - Y_2O_3 , das entsprechende Phasendiagramm der ZrO_2 -reichen Seite nach Scott ist in Bild 2 gezeigt.

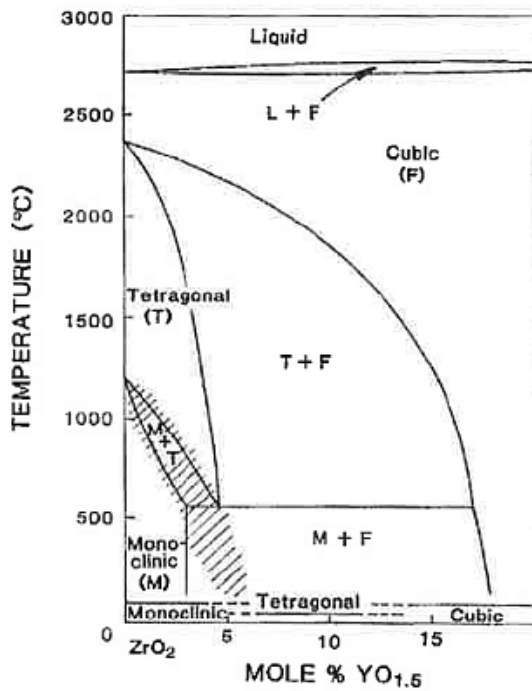


Bild 2: Phasendiagramm von ZrO_2 - Y_2O_3 [11]

Obwohl sich bereits verschiedene Forschergruppen (z. B.: Scott [11]; Srivasta et al. [12]; Stubican et al. [13]) mit dem dargestellten Phasendiagramm von ZrO_2 - Y_2O_3 beschäftigt haben und unterschiedliche Resultate erzielt wurden, wird für geringere Yttrium-Gehalte für gewöhnlich das von Scott dargestellte Phasendiagramm genutzt.

Es finden sich in der Literatur viele Ergebnisse in Bezug auf die tetragonale und kubische Phasengrenze. Einen Vergleich der unterschiedlichen Studien zur Phasengrenze wurde von Nettleship et al. zusammengefasst (Bild 3, die Grafik wurde digitalisiert) [14].

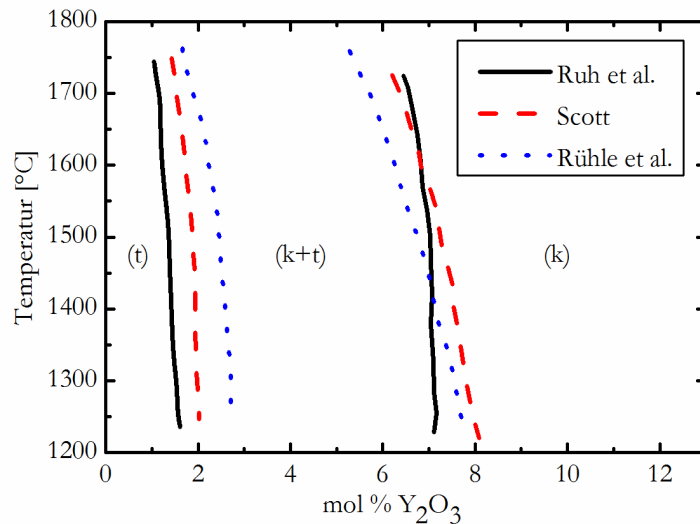


Bild 3: Vergleich von verschiedenen Studien über das t-k Umwandlungsgebiet im System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [14]

Das Wissen über die exakte Lage der Phasengrenze ist wichtig, um die unterschiedlichen Yttrium-Stabilisierungen, z. B.: Y-PSZ; Y-TZP und Y-FSZ, herstellen zu können.

Y-TZP-Keramiken werden aus hochreinen und feinen Pulvern (Partikelgröße ~ 100 nm bis $1\text{ }\mu\text{m}$) konventionell durch druckloses Sintern im tetragonalen Phasenfeld und typischen Sintertemperaturen von 1300 bis $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ hergestellt. Durch gezielte Abstimmung von Korngröße und Stabilisatorgehalt wird das System so eingestellt, dass es nach dem Sintern in der tetragonalen Modifikation vorliegt. Notwendige und typische Stabilisatorgehalte liegen für Y-TZP bei $2,5$ bis $3,5$ Mol-% und die entsprechenden Korngrößen bei $0,3$ bis $0,5\text{ }\mu\text{m}$ [1, 2].

Die metastabile tetragonale Phase kann sich jedoch durch mechanische Belastung in die monokline Phase umwandeln. Der Vorteil dieser Eigenschaft zeigt sich in der Erhöhung der Festigkeit und Bruchzähigkeit. Ebenfalls kann ein Risswiderstandskurven-(R-Kurven)-Verhalten beobachtet werden [15]. Dies bedeutet, dass bei einer anliegenden Spannung die Bruchzähigkeit erhöht wird. Dieser Effekt ist für andere Zirkoniumwerkstoffe ebenfalls typisch.

Das charakteristische Gefüge des handelsüblichen 3Y-TZP ($3\text{ Mol-\% Y}_2\text{O}_3$) besteht aufgrund der korngößenabhängigen Neigung zur spontanen Umwandlung aus Körnern mit einer sehr engen Korngrößenverteilung von $< 0,5$ bis $1\text{ }\mu\text{m}$. Es existiert eine Abhängigkeit der kritischen Korngröße, die für die Umwandlung in die monokline Modifikation notwendig ist. Dies zeigt Bild 4 nach Watanabe et al. [16]. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Y_2O_3 -Gehalt auch die Korngröße zunimmt, unterhalb derer noch eine metastabile tetragonale Modifikation vorliegt. Je kleiner das tetragonale ZrO_2 Teilchen ist, desto höher muss die angelegte Spannung sein, um das Umklappen in die monokline Phase auszulösen.

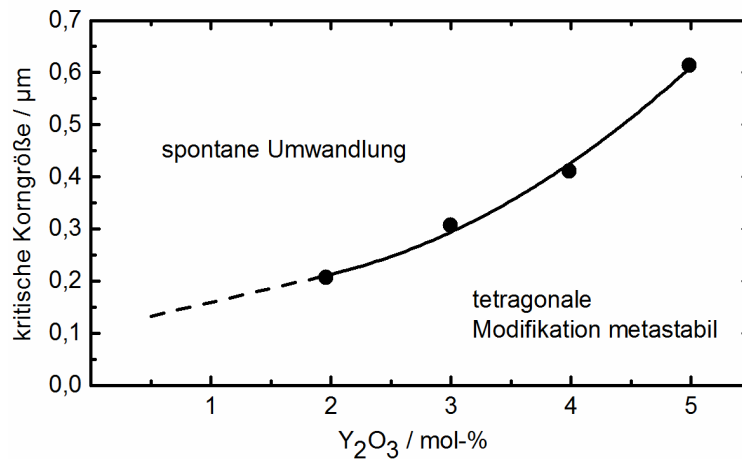


Bild 4: Die Abhängigkeit der kritischen Korngröße von dem Y_2O_3 -Gehalt der tetragonalen - monoklinen Umwandlung [16]

Die sehr guten mechanischen Eigenschaften von Y-TZP Werkstoffen (3Y-TZP: Bruchzähigkeit von 5 bis 15 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$; Biegebruchfestigkeit von 700 bis 2400 MPa) können jedoch nur erreicht werden, wenn im Gefüge ausreichend große Spannungen aufgebaut werden können um die Phasenumwandlung auszulösen. Dies setzt ein nahezu defektfreies Gefüge voraus. Als Defekte werden in diesem Falle Poren bewertet. Eine geringe Porosität respektive eine hohe relative Dichte sind sehr gute Voraussetzungen, um eine hohe Festigkeit und Zähigkeit zu erreichen [17].

Einen wesentlichen Nachteil zeigen die Y-TZP Werkstoffe. Die Destabilisierung der tetragonalen Phase bei erhöhter Temperatur (150 bis 300 $^{\circ}\text{C}$, kann durch eine Atmosphäre aus Wasserdampf verstärkt werden) führt zu einer Erniedrigung der Festigkeit der Werkstoffe [18, 19]. Der Grund ist eine schleichende, tetragonal-monokline Umwandlung unter hydrothermalen Bedingungen. Es bilden sich an der Oberfläche monokline Keime und diese Prozesszone wandert zeitabhängig in das Innere des Werkstoffes. Es kommt zu Mikrorissbildung und unterschiedlichen Spannungszuständen [20].

2.2.3 Vollstabilisiertes ZrO_2 (FSZ: Fully Stabilised Zirconia)

Durch die Erhöhung der Anteile von stabilisierenden Oxiden (CaO , Y_2O_3 , Sc_2O_3) wird der kubische Mischkristall bis zur Raumtemperatur hin stabilisiert. Auch ein Spannungsfeld kann im vollstabilisierten ZrO_2 keine Phasenumwandlung mehr auslösen [21]. Für eine vollständige Stabilisierung mit Y_2O_3 wird eine Zugabe von 8 Mol-% benötigt. Die Festigkeit erreicht 300 MPa und liegt auf einem geringen Niveau, auch die Bruchzähigkeit von 1,5 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ist ebenfalls als unzureichend einzustufen [2].

Da die Leitfähigkeit von Sauerstoffionen im FSZ am Höchsten ist, findet der Werkstoff vorrangig in Bereichen Anwendung, in denen dies von technischer Bedeutung ist. Mögliche Anwendungsfelder sind: SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), Lambdasonden in der Abgasregelung von Verbrennungsmotoren sowie der Einsatz als Feststoffelektrolyt oder als Sauerstoffsensoren [2].

2.3 Verstärkungsmechanismen in Zirkoniumdioxidwerkstoffen

Die Verwendung von Keramikwerkstoffen in der Konstruktions-/ Anwendungstechnik ist durch die geringe Zähigkeit beschränkt. Ein Versagen dieser Werkstoffe erfolgt durch einen typischen Spaltbruch. Dabei können auch vorhandene Anrisse wachsen und zu kritischem Risswachstum führen. Die Bruchfestigkeit (σ_f) wird durch die Griffith Gleichung beschrieben, Formel (2.1).

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi c}} \quad (2.1)$$

Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} bzw. die Bruchzähigkeit ergibt sich aus nachfolgenden Gleichungen, wobei E der Elastizitätsmodul, γ die Oberflächenenergie und c die Risslänge darstellen:

$$K_{IC} = \sqrt{2\gamma E} \quad (2.2)$$

Beim Einsetzen von Formel (2.2) in (2.1) ergibt sich für die Bruchfestigkeit σ folgender Zusammenhang:

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi c}} \quad (2.3)$$

Typische Werte für die Bruchzähigkeit von monolithischen Keramiken liegen bei ≈ 1 bis $13 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Im Vergleich zu metallischen Werkstoffen (≈ 30 bis $170 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) fallen diese Werte geringer aus [1, 2, 22-24].

Aus diesem Grund beschäftigen sich zahlreiche Arbeiten mit Möglichkeiten zur Erhöhung der Bruchzähigkeit. Becher und Rose [25] haben die Mechanismen zur Zähigkeitssteigerung in zwei Kategorien eingeteilt. Zum einen, in die Zähigkeitserhöhung aufgrund einer inelastischen Zone um die Risspitze. Dies wird durch eine Phasentransformation erreicht und im Kapitel 2.3.1 beschrieben. Zum anderen in die Zähigkeitserhöhung durch Behinderung eines Risses in Folge eingebrachter Verstärkungen, wie z. B. Fasern, Whisker, Plättchen oder Partikel (Kapitel 2.4)

Beide Mechanismen können auch simultan in einem Verbundwerkstoff wirken. Ziel aller zähigkeitserhöhenden Maßnahmen ist es, die Rissausbreitung zu behindern oder den Risspfad zu verlängern, um Rissenergie zu dissipieren.

2.3.1 Umwandlungsverstärkung von Zirkoniumdioxid

Die bei ZrO_2 Keramiken festgestellten, außergewöhnlich hohen Festigkeiten und Bruchzähigkeiten basieren im Wesentlichen auf der auftretenden tetragonalen/monoklinen Phasenumwandlung. Diese durch die hohen Spannungen in der Nähe der Risspitze induzierte Phasenumwandlung ist

mit einer Volumenzunahme von ca. 5-8 % verbunden. Im Resultat bildet sich daher um den Riss beim fortschreitenden Wachstum eine Prozesszone aus. Diese Zone steht unter Druckspannung und schirmt den Riss gegen äußere Spannungen ab, Bild 5.



Bild 5: Entlastung eines Risses durch Phasentransformation von Partikeln. Innerhalb der Prozesszone werden äußere Zugspannung von inneren Druckspannungen überlagert [26]

Damit Partikel sich generell umwandeln können, müssen diese in einer metastabilen Modifikation vorliegen.

Die spannungsinduzierte Umwandlungsverstärkung führt zu inelastischen Deformationen rund um die Risspitze. Die benötigte Aktivierungsenergie zur Phasentransformation von der tetragonalen zur monoklinen Phase wird durch die sehr hohen mechanischen Spannungen an der Risspitze bereitgestellt. Auch Eigenspannungen, die beim Abkühlen innerhalb des Materials entstehen; können die Keimbildungsbarriere für diesen Mechanismus herabsetzen oder erhöhen. Die Höhe der zur Umwandlung notwendigen Spannungen ist abhängig von der Korngröße sodass diese hinreichend klein gewählt werden muss, damit die Umwandlung nicht bereits beim Abkühlen stattfindet. Wird eine hydrostatische Zugspannung überlagert, so müsste Energie zur elastischen Verformung der tetragonalen Phase aufgebracht werden. Dadurch erhöht sich die Energie der tetragonalen Phase gegenüber der weniger dichten monoklinen Phase so, dass sich die Keimbildungsbarriere entsprechend verringert. Wird eine ausreichend große Zugspannung, beispielsweise vor einer Risspitze, angelegt, so kann es energetisch günstiger sein, wenn die Körner sich in die Phase mit dem größeren Volumen umwandeln, statt sich elastisch zu verformen. Für diesen Fall kann das Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Volumenelements betrachtet werden, an dem sich die Risspitze vorbei bewegt (Bild 6).

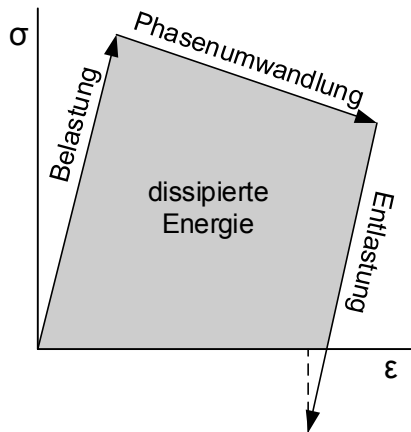


Bild 6: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für ein Volumenelement, das eine Phasentransformation zeigt. Deutlich zu erkennen ist die Energiedissipation bei der Be- und Entlastung, dadurch wird die Bruchzähigkeit erhöht [26].

Die Phasenumwandlung setzt ein, wenn die elastische Verformungsenergie ausreichend groß ist. Da das Korn vor der Phasenumwandlung metastabil war, setzt sich die Phasenumwandlung weiter fort, auch wenn die Spannung wegen der lokalen Volumenzunahme abnimmt. Dabei werden der äußeren Spannung Zugspannungen in Umfangsrichtung um die Körner und Druckspannungen in radialer Richtung überlagert. Nach der Entlastung bleibt ein Teil der Volumenzunahme erhalten und es entstehen Druckeigenspannungen, die die auf den Riss wirkende Zugspannung reduzieren und somit die Rissöffnung verringern oder den Riss sogar schließen können. Aufgrund der Zugspannungen in Umfangsrichtung um die Körner können sich dort Mikrorisse bilden. Diese bewirken eine zusätzliche Energiedissipation.

Im Fall des teilstabilisierten Zirkoniumdioxides (PSZ) liegen, wie bereits erwähnt, metastabile tetragonale Ausscheidungen in der kubischen Matrix vor. Die Größe dieser Ausscheidung kann, wie bei dem Ausscheidungshärten von Metallen, gezielt eingestellt werden. Die Wirkung der tetragonalen Phase auf die Verfestigung steigt linear mit ihrem Anteil. Daher hat tetragonal stabilisiertes Zirkoniumdioxid (TZP) einen größeren Vorteil und folglich eine höhere Bruchzähigkeit.

Liegt die Größe der Zirkoniumdioxidpartikel oberhalb der kritischen Größe oder reichen die Druckspannungen bei der Abkühlung nicht aus, so findet die Phasenumwandlung bereits während der Abkühlung statt. Dadurch kommt es zwar nicht zur Umwandlungsverstärkung, es treten aber andere Mechanismen (Rissumlenkung, Mikrorissbildung) zur Erhöhung des Risswiderstands auf.

Der Mechanismus der Umwandlungsverstärkung wirkt erst bei Rissverlängerung, daraus ergibt sich ein Anstieg der Bruchzähigkeit während des Risswachstums, ein sogenanntes R-Kurven-Verhalten. Die Betrachtungen beziehen sich auf den stationären Fall, bei dem die R-Kurve ihren Plateauwert erreicht hat, d. h., K_{IC} ist wieder risslängenunabhängig [1, 2, 26, 27].

2.3.2 Mikrorissbildung

Mikrorisse entstehen u. a. aufgrund von Spannungskonzentrationen an Schwachstellen in der Keramik. Diese Schwachstellen sind z. B. ungünstig orientierte Korngrenzen (senkrecht zur größten Hauptspannung) oder Körner mit ihrer Spaltebene senkrecht zur größten Hauptspannung oder Eigenspannungen. Der Risswiderstand wird durch die erhöhte Energiedissipation ebenfalls erhöht. Dies zeigt das Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Volumenelementes, an dem die Risspitze vorbeiläuft, Bild 7.

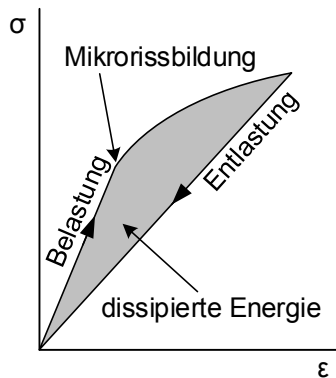


Bild 7: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für Volumenelement bei Mikrorissbildung. Durch Energiedissipation beim Be- und Entlasten erhöht sich die Bruchzähigkeit [26].

Mikrorisse bilden sich bei Annäherung der Risspitze an das Volumenelement durch zunehmende Belastung. In der Folge verringert sich lokal der Elastizitätsmodul. Dies führt zum Abknicken der Spannungs-Dehnungs-Kurve und zu dem neuen Kurvenverlauf bei der Entlastung. Das Volumenelement entfernt sich von der Risspitze und folgt nicht mehr der Belastungskurve. Die Fläche unter der Kurve stellt die dissipierte Energie dar. Diese Energie muss zusätzlich für den Rissfortschritt aufgebracht werden.

Durch die Mikrorissbildung in der Umgebung der Risspitze wird der Rissfortschritt zusätzlich behindert. Der Grund liegt in dem lokal erniedrigten Elastizitätsmodul. Dadurch wird die wirkende Spannung reduziert und resultierend auch die treibende Kraft für den Rissfortschritt. Es ist zu beachten, dass dieser Effekt nur auftritt, wenn die Mikrorisszone auf die Umgebung der Risspitze beschränkt ist. Enthält die gesamte Keramik Mikrorisse, so ist der Elastizitätsmodul global herabgesetzt und die Bruchzähigkeit sinkt [26].

Prädestiniert für Mikrorisse sind unter anderem ZrO_2 -Werkstoffe, da bereits beim Abkühlen eine Phasentransformation von der tetragonalen in die monokline Phase auftreten kann. Durch den Volumensprung werden im Gefüge entsprechende Spannungen induziert, die wiederum um die Partikel Mikrorisse erzeugen können. Voraussetzungen sind hierfür eine dichte Matrix, damit die Spannungen übertragen werden können und dass die entsprechenden Spannungen die Festigkeit der Matrix übersteigen sodass hierdurch überhaupt erst Mikrorisse entstehen können. Mikrorisse können die Festigkeit der Keramik nicht erhöhen, sondern nur die Bruchzähigkeit. Es sollte

ebenfalls beachtet werden, dass eine kritische Anzahl von Mikrorissen nicht überschritten werden sollte, da diese sich zu kritischen Rissen vereinigen können und somit das Gefüge maßgebend schwächen. Der Effekt der Erhöhung der Bruchzähigkeit geht damit verloren [2, 28].

2.3.3 Rissabschirmung

Wenn Risse im Werkstoff abgelenkt werden und dadurch an Energie verlieren, wird von Rissabschirmung gesprochen. Der Grund dieser Ablenkung können umwandelnde Partikel oder Fremdphasen sein. Optisch bildet sich die Rissablenkung in einer Aufrauung der Bruchfläche ab. Die Rissabschirmung erhöht aber nur die Festigkeit der Keramik [2].

2.3.4 Rissverzweigung und Rissbrückeneffekt

Die Rissverzweigung führt zu einer Vergrößerung der Rissoberfläche. Resultierend zeigt sich dies in der Verringerung des lokalen Elastizitätsmoduls analog der Mikrorissbildung, was die Rissausbreitung behindert. Dies zeigt sich am Deutlichsten in zweiphasigen Keramiken die durch ihr inhomogenes Gefüge den Rissen einen erhöhten Widerstand entgegensetzen. Dichte monolithische Keramiken wie z. B. Al_2O_3 zeigen eine hohe Festigkeit durch die stark versinterten Teilchen. Mischkeramiken zeigen durch die vorherrschenden Spannungen im Gefüge einen höheren Widerstand gegenüber Rissen. Deutlicher ausgeprägt ist diese Verstärkungsform bei feuerfesten Keramiken. Diese Werkstoffgruppe zeichnet sich durch ein sehr grobkörniges Gefüge aus. Die Risse müssen zum weiteren Rissverlauf die Körner umlaufen und benötigen so mehr Energie. Treten Interaktionen zwischen den Rissflanken bei Rissfortschritt auf, kann dies zu erhöhter Energiedissipation oder zu einer Entlastung der Risspitze führen. Besonders bei grobkörnigen Gefügen ist zu beobachten, dass die Risse interkristallin wachsen. In diesem Fall berühren sich die Rissflanken und reiben beim Öffnen des Risses aneinander (Bild 8) oder sind im Extremfall geometrisch verklemt. Der Riss kann nicht ohne weiteres geöffnet werden. Einen anderen Rissbrückenmechanismus bilden Partikel oder Fasern, die den Riss überbrücken können [1, 2, 26].

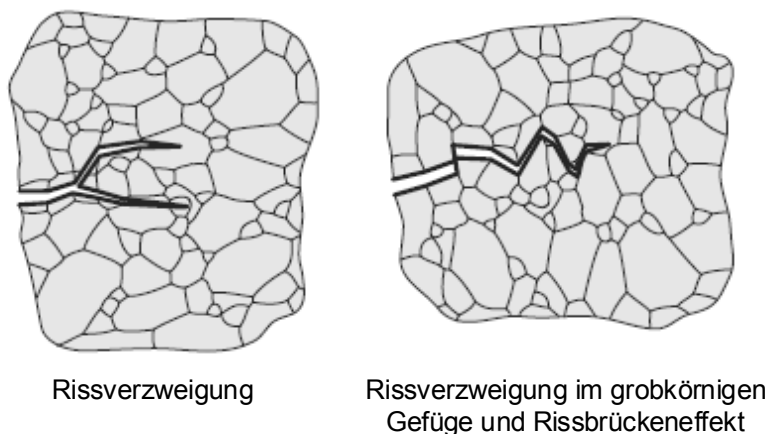


Bild 8: Beispiel für Rissverzweigung und ein grobkörniges Gefüge, bei dem eine Interaktion zwischen den Rissflanken bei Rissfortschritt auftritt und dadurch Energie dissipiert wird [26].

2.3.5 Mechanische Eigenschaften von Zirkoniumdioxidwerkstoffen

Die mechanischen Eigenschaften von ZrO_2 -Werkstoffen werden bestimmt durch Wechselwirkungen von Defektgrößen sowie dem Gefüge und Umwandlungsverhalten. Erfolgt die Phasentransformation von der tetragonalen in die monokline Phase erst bei einer hohen Umwandlungsspannung, so ist in der Regel die Bruchzähigkeit niedrig und die maximal erreichbare Festigkeit wird durch die kritische Defektgröße bestimmt. Ist hingegen die Umwandlungsschwelle relativ niedrig und setzt die Scherbandbildung früher ein, so resultiert dies in einer höheren Bruchzähigkeit. Durch das R-Kurven-Verhalten und die Mikrorissbildung ist jedoch die Festigkeit nicht mehr defekt-, sondern umwandlungskontrolliert (Bild 9).

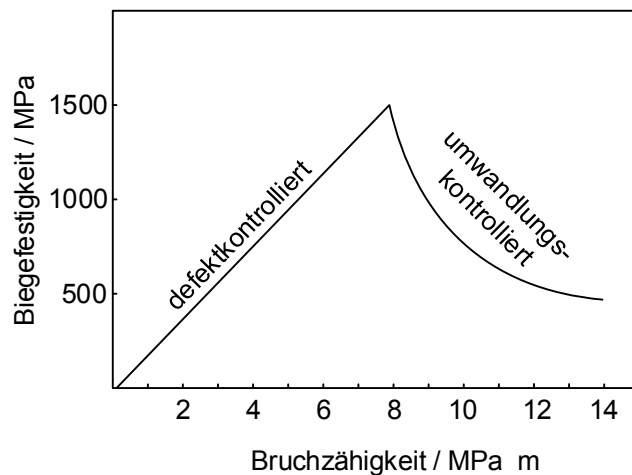


Bild 9: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit umwandlungsverstärkter Keramiken [29]

Y-TZP zeigt typischerweise ein fehlerkontrolliertes und Ce-TZP ein umwandlungskontrolliertes Bruchverhalten. Bei Mg-PSZ-Werkstoffen kann durch den Stabilisatorgehalt und die Syntheseparameter das Verhalten gezielt gesteuert werden. Typische Kennwerte sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Typische Eigenschaften von ZrO_2 -Werkstoffen [1]

		Mg-PSZ	3Y-TZP	12Ce-TZP
Festigkeit [4-Punkt-Biegung]	[MPa]	400-800	800-1600	500-800
Bruchzähigkeit	[MPa√m]	7-15	5-6	10-17
E-Modul	[GPa]	200	210	80-110
Vickershärte	[HV _{0,5} GPa]	7-17	12-13	-

2.4 Keramik-Matrix-Verbundwerkstoffe

Keramische Verbundwerkstoffe bestehen wie alle Verbundwerkstoffe aus mindestens zwei chemisch und physikalisch unterschiedlichen Phasen. Dadurch können Eigenschaften eingestellt werden, die mit der jeweiligen einzelnen Phase nicht erreicht werden. Es ist zu beachten, dass sich

nicht nur die gewünschten Eigenschaften miteinander kombinieren. So verlieren Keramik-Metall-Verbundwerkstoffe zum Beispiel ihre Korrosionsbeständigkeit oder auch die Kriechbeständigkeit. Die Verstärkung von Keramiken mit Partikeln, Whisker, Plättchen, dis- und kontinuierlichen Fasern verbessert signifikant die Festigkeit und Zähigkeit. Der Aufbau von Verbundwerkstoffen kann ebenso zur Anpassung von anderen wichtigen Eigenschaften, z. B. der Hochtemperaturfestigkeit, Thermoschockbeständigkeit, des Verschleißwiderstandes sowie geringere Reibung, der thermischen sowie elektrischen Leitfähigkeit und thermoelastischen Eigenschaften, zielgerichtet genutzt werden [1, 30].

Das mechanische Verhalten von keramischen Verbundwerkstoffen wird hochgradig von den festigkeits- sowie zähigkeitserhöhenden Mechanismen beeinflusst. Eine erfolgreiche Komposition eines keramischen Verbundwerkstoffes benötigt das Verständnis über die Wirkung der wesentlichen Bestandteile, also der Verstärkung und Matrix sowie der Phasengrenzfläche auf die entsprechenden Mechanismen. Neben den Eigenschaften und der Art der Bestandteile hat die Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffes einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften.

Der Ursprung der keramischen Verbundwerkstoffe liegt in dem Ziel der Erhöhung der Bruchzähigkeit begründet. Durch das Einbinden einer zweiten Phase in die keramische Matrix wird erwartet, dass diese als Barriere für den Rissfortschritt wirkt. Daraus resultiert eine Erhöhung der Bruchzähigkeit. In der Literatur wird davon ausgegangen, dass eine signifikante Erhöhung der Bruchzähigkeit durch eine Partikelverstärkung nur erreicht wird, wenn die Bruchzähigkeit der zweiten Phase wesentlich höher ist als die der Matrix und eine starke Anbindung zwischen Partikel und Matrix vorhanden ist. Die beobachtete Rissablenkung soll zudem ebenfalls die Bruchzähigkeit erhöhen [31]. Gupta schlussfolgert, dass die starke Anbindung zwischen den Phasen notwendig ist, um neben der Zähigkeit auch die Festigkeit zu erhöhen [32]. Daher ist die besondere Beachtung der Phasengrenze zwingend. Diese ist für die Transportvorgänge zwischen den Phasen und die Übertragung mechanischer Lasten verantwortlich [1].

Ein großes Problem der Verbundwerkstoffe ist der Unterschied in der thermischen Ausdehnung der Werkstoffkomponenten. Es entstehen Spannungszustände in Partikeln und der Grenzfläche die sich proportional zur Temperaturdifferenz beim Abkühlen und der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten verhalten. Die thermischen Spannungen können bei sehr empfindlichen Werkstoffen bereits das Versagen auslösen [33].

Bei den grundlegenden Überlegungen zur Auswahl des Matrix- und Verstärkungsmateriales sollten nach Chawla [34] folgende Einflussfaktoren berücksichtigt werden: Schmelzpunkt; Flüchtigkeit; Dichte; E-Modul; thermische Ausdehnungskoeffizienten; Kriecheigenschaften; Festigkeit; Bruchzähigkeit und die Verträglichkeit zwischen Matrix und Verstärkung (chemisch, thermisch).

Für eine keramische Matrix kann nur eine Liste mit wünschenswerten Eigenschaften erstellt werden, da keiner der bekannten Matrixwerkstoffe alle Anforderungen erfüllt. Diese Liste kann einer idealen Matrix gleichgesetzt werden. In der Praxis wird eine Annäherung an diesen Zustand angestrebt.

Eine ideale keramische Matrix sollte daher folgende Eigenschaften aufweisen: Möglichkeit zur Infiltration von Fasern(bündel), Partikel oder Whisker; mechanische und kraftschlüssige Bindung mit der Verstärkung; keine chemische Reaktion mit der Verstärkungsphase während Herstellung oder Betrieb; keine Schädigung der Fasern; hoher Widerstand gegen Kriechen, Ermüdung oder Kerbschlag; hohe Zähigkeit und chemische Stabilität - unempfindlich gegen Feuchtigkeit, oxidationsbeständig, nicht hydratisierend oder verflüchtigend.

2.4.1 Metallverstärkung von Keramikwerkstoffen

Das Einbringen von duktilen Metallen in eine keramische Matrix ist eine sehr attraktive Art, die Bruchzähigkeit zu erhöhen. Der Grund liegt in der höheren Bruchzähigkeit von Metallen im Vergleich zu Keramiken, die sich positiv auf den Verbundwerkstoff auswirkt. Der einzige Nachteil von Metallen ist ihre Empfindlichkeit gegenüber der Oxidation.

2.4.1.1. Arten der Metallverstärkung

In diesem Abschnitt soll kurz auf die Verstärkungsmöglichkeiten mit Metallen anhand von ausgewählten Beispielen eingegangen werden.

Faserverstärkung

Verschiedene Arten von metallischen Fasern wurden bereits als Verstärkungselemente einer keramischen Matrix untersucht. Dieses Verstärkungssystem basiert auf Stahlbeton, bei dem niedriglegierte Stähle in Form von Fasern oder Drähten dem Zement hinzugegeben werden [35, 36] oder Edelstahlfasern als Verstärkung in Aluminosilikat [37] zum Einsatz kommen.

Die Herstellung solcher Werkstoffe kann über die Infiltration der Fasern oder Drahtstruktur durch einen keramischen Schlicker erfolgen. Der Metallgehalt wird typischerweise zwischen 5 und 20 vol.-% eingestellt. Höhere Gehalte verursachen eine starke Anisotropie und die Infiltration wird umso schwieriger [38].

Die metallische Faser als Verstärkungselement hat das Potenzial, Energie zu absorbieren, nicht nur durch einen Pull-Out, sondern auch aufgrund ihrer möglichen plastischen Deformation. Es wird angenommen, dass der fortlaufende Riss so auftritt, dass die Faser den Riss überbrücken kann. Voraussetzung dafür ist ein sehr geringes Aspektverhältnis der Faser, sowie einzelne Ablösungen von Fasern aus der Matrix [38].

In [39] finden sich Informationen, dass bereits zwischen 1960 und 1971 Untersuchungen an Keramiken mit verschiedenen faserförmigen Metallen wie Molybdän, Nickel, Wolfram oder auch Edelstähle stattgefunden haben.

Baskin et al. [40] untersuchten heißgepresstes Thoriumdioxid, dieses wurde mit Molybdän Metallfasern ($\varnothing = 127 \mu\text{m}$) verstärkt. Die Fasern erhöhten die thermische Leitfähigkeit. Gesenkt wurde hingegen die Festigkeit. Das wurde auf feine Mikrorisse im Gefüge zurückgeführt.

Miller et al. [41] erhöhten die Festigkeit und verbesserten die Thermoschockbeständigkeit von Mullit durch Molybdänmetallfasern. Ebenfalls wurde der Einfluss von Wolfram untersucht. Die Konsolidierung erfolgte durch Heißpressen unter Vakuum. Zusätzlich wurden die Auswirkungen einer Silizidbeschichtung der Fasern untersucht. Der Bruchmodul konnte durch die Faserbeschichtung im Vergleich zur unbeschichteten nicht zusätzlich erhöht werden. Diese Verbundwerkstoffe zeigen jedoch einen sehr geringen Widerstand gegen Oxidation.

Simpson et al. [42] stellte bei Untersuchungen von Molybdänfasern ($\varnothing = 80 \mu\text{m}$) in einer Al_2O_3 -Matrix fest, dass sich beim Abkühlen von Sintertemperatur Mikrorisse bilden, sich dadurch die Bruchspannung reduziert, die Brucharbeit sich hingegen um fast zwei Größenordnungen im Vergleich zu reinem Al_2O_3 erhöht. Es wurde keine chemische Reaktion zwischen Matrix und Verstärkung beobachtet. Ein ähnlicher Effekt der Erhöhung der Brucharbeit wurde von Hing et al. [43] in mit Nickel faserverstärktem Magnesiumoxid beobachtet.

Zwissler et al. [39] setzten als Verstärkung unterschiedlich feine ($\varnothing = 6; 12; 25 \mu\text{m}$) Edelstahlfasern (SS 304) in einer Wüstit-Matrix ein. Im Herstellungsprozess war ein maximaler verklumpungsfreier Fasergehalt von 10 vol.-% gegeben da es bei höheren Gehalten zum Verklumpen der feinen Fasern gekommen ist. Die Konsolidierung erfolgte durch Heißpressen unter Vakuum. Es wurde eine lineare Abhängigkeit zwischen dem zugebenen Volumengehalt der Fasern und den mechanischen Eigenschaften beobachtet. Die mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Bruchzähigkeit und Bruchspannung) konnten, unabhängig vom Faserdurchmesser erhöht werden und korrelieren mit der Mischungsregel. Mit steigendem Fasergehalt vergrößerte sich ebenfalls die Streuung [39]. Einen Überblick über die mechanischen Eigenschaften an ausgewählten Ergebnissen zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften von Edelstahl-faserverstärktem Wüstit [39]

		Gehalt an Edelstahlfasern in Wüstit [vol.-%]			
		0	5	10	15
E-Modul	[GPa]	127	131	135	138
Bruchspannung	[MPa]	63	81	103	143
K_{IC}	[MPa$\sqrt{\text{m}}$]	1,3	1,8	2,5	3,3

Partikelverstärkung

Eine einfachere Verstärkungsform sind diskrete Partikel in einer keramischen Matrix. Neben reinen Metallpartikeln können auch Edukte (z. B. Metalloxide) eingebracht werden, die durch chemische Reaktionen beim Sintern in reine Metalle umgewandelt werden. Zu diesem Bereich gibt es ebenfalls unterschiedliche Arbeiten, die sich mit den verschiedenen metallischen Additiven auseinandersetzen. So wurde u. a. die Wirkung von Eisen, Nickel, Kobalt, Molybdän, Niob und auch Edelstähle in keramischen Matrices untersucht. Einen Überblick über diese Untersuchungen gibt der Übersichtsartikel von Yeomans [44].

Der Vorteil ist neben der Erhöhung der Bruchzähigkeit durch die verschiedenen wirkenden Mechanismen die Behinderung des Kornwachstums durch die eingebrachten metallischen Barrieren. Die geringe Korngröße erhöht wiederum die Festigkeit des Verbundwerkstoffes [43]. Der Effekt wird bei der Herstellung von Nanokompositen ausgenutzt. Typisches Merkmal sind subnanometergroße Fremdphasen in einem sehr feinen keramischen Gefüge. Als Beispiel dient hier die Arbeit von Sekino und Niihara [45], es wurden feinste, wenige Nanometer große Wolframpartikel durch Reduktion von WO_3 in der Al_2O_3 -Matrix erzeugt. Gezeigt wurde ebenfalls, dass die Bruchzähigkeit und Härte sowie der E-Modul abhängig von dem Volumengehalt des Wolframs sind. Daher kommt es zu einer Erhöhung aller mechanischen Kennwerte.

Konopka et al. beschäftigen sich mit Al_2O_3 -Matrices. In diesen Arbeiten kommen vorrangig Nickel- und Molybdän-Partikel zum Einsatz. Auch hier wird ein vermindertes Kornwachstum durch die eingelagerten Metallpartikel beobachtet. Ebenfalls zeigt sich eine Erhöhung der Bruchzähigkeit in Abhängigkeit vom Volumengehalt (20 und 35 vol.-% Mo) und der Partikelgröße des Metalls. Der Rissfortschritt wurde wesentlich durch die Partikelverteilung in der Matrix beeinflusst [46-48].

Keramik-Metall-Laminate

Eine andere Art der Verstrickung ist keine diskrete, sondern flächige Verstärkungsphase. Dies wurde z. B. von Moorhead und Kim [49] untersucht. Hierbei wurde ein Verbundwerkstoff aus magnetischen Metallfolien (Fe-Co-V) und 3Y-TZP durch Heißpressen hergestellt. Diese Werkstoffe können als magnetische Kerne in elektrischen Motoren, Generatoren oder Transformatoren eingesetzt werden. Es zeigte sich jedoch, dass bei Temperaturen über 1250 °C eine Reaktion in der Grenzfläche der Komponenten nicht zu verhindern ist und somit die Festigkeit wieder sinkt.

2.4.2 Metallverstärkte Zirkoniumdioxidwerkstoffe

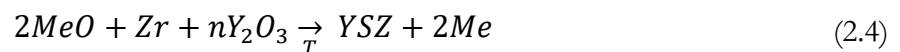
Zirkoniumdioxid ist ein sehr vielversprechender Werkstoff für die Entwicklung von Keramik-Metall-Verbunden, da es von Natur aus gute mechanische Eigenschaften (Festigkeit, Bruchzähig-

keit) im Vergleich zu anderen Keramiken zeigt. Ebenfalls liegt der thermische Ausdehnungskoeffizient von ca. 10×10^{-6} K für YTZP im Bereich von einigen Metallen. Dadurch werden thermische Fehlpasungen im Verbund minimiert.

Es sind verschiedene Arbeiten bekannt, die sich mit metallverstärkten Zirkoniumdioxidwerkstoffen beschäftigen. Typische metallische Additive sind z. B. Nickel oder Molybdän sowie Edelstähle und Niob [50-58]. Von besonderem Interesse ist die Verwendung von Zirkoniumdioxidverbundwerkstoffen als Anode in der Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). Die Anforderungen an das Metall in einer SOFC sind eine hohe Oxidations- und Temperaturbeständigkeit. Vorrangig wird aus ökonomischen Gründen Nickel anstatt Platin, Kobalt oder Palladium verwendet [59]. Ebenfalls können mit einer Nickelverstärkung eine genügend hohe elektrische Leitfähigkeit bei geringem Metallgehalt und einer hohen Porosität (50 %), sowie gute mechanische und thermische Eigenschaften und chemische Stabilität bei hohen Temperaturen erreicht werden [53, 54, 56].

Bei Untersuchungen zu den thermischen Eigenschaften (spezifische Wärme, Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit) von Nickel/8YSZ Verbundwerkstoffen wurden der Nickel Partikelgehalt von 0 bis 100 vol.-% und die Porosität von 0 bis 52 % variiert. Es konnte festgestellt werden, dass die spezifische Wärme mit steigendem Nickelgehalt sinkt. Die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit stieg hingegen mit zunehmenden Nickelgehalt an, da die Temperaturleitfähigkeit ein 20faches von ZrO_2 beträgt [53].

Eine andere Möglichkeit zum Einbringen von Metallpartikeln stellt die in-situ Synthese dar. Tamburi et al. erzeugte ZrO_2/Ni Verbunde durch eine Hochtemperatursynthese. Die Reaktion zeigt Gleichung (2.4):



wobei ein Metalloxid (MeO) mit Zirkon und Yttriumoxid bei hoher Temperatur durch Reduktion und Oxidation zu Yttrium stabilisierten Zirkoniumdioxid (YSZ) und dem Metall reagiert. Dieses Verfahren ist jedoch unökonomisch, da reines Zr im Vergleich zu ZrO_2 viel teurer ist [56].

Kondo et al. reduziert NiO zur Herstellung von 3Y-TZP/Ni-Verbunde direkt beim Heißpressen durch eine H_2 -Atmosphäre bei 700 °C. Untersucht wurden verschiedene Sintertemperaturen. Bei 1500 °C konnte festgestellt werden, dass mit steigendem Nickelgehalt die Bruchzähigkeit größer wird. Wird die Sintertemperatur auf 1600 °C erhöht, nimmt die Bruchzähigkeit mit steigendem Nickelgehalt ab. Der Grund liegt in den sich ausbildenden Nickelagglomeraten. Diese müssen als Defekte bewertet werden und führen durch die Mikrorisse ihrer Umgebung zu einer geringeren Bruchzähigkeit [54].

Eine reduzierende Sinteratmosphäre wird auch von Lopez-Esteban et al. genutzt. Das Ziel ist die Entfernung einer vorhandenen Oxidschicht auf den Ni-Partikeln [60].

Durch eine Niob-Verstärkung von YTZP konnten Bartolomé et al. [61, 62] zeigen, dass der Widerstand gegen Rissfortschritt wesentlich erhöht werden konnte. Dies stellt auch das R-Kurven-Verhalten bei der Ermittlung der Bruchzähigkeit dar. Durch die Verstärkung wurde zudem die notwendige Spannung für die tetragonale-monokline Umwandlung im Bereich des Risses erhöht. Es erfolgte zudem die Variation der Geometrie der Verstärkung, so dass neben Pulver auch Nb-Flakes Verwendung fanden. Auch in diesem Fall zeigte sich die Wechselwirkung zwischen Riss und duktilem Flake in einem R-Kurven-Verhalten. In der Umgebung der gestreckten Nb-Partikel zeigte sich, dass die spannungsinduzierte Phasenumwandlung durch die vorherrschenden Spannungsfelder gefördert war. Der Synergieeffekt zur Zähigkeitserhöhung kann durch das Zusammenspiel von Phasenumwandlung und Brückeneffekten der duktilen Partikel ausgenutzt werden. Dies fördert wiederum den Widerstand gegenüber Risswachstum und die Versagenstoleranz.

Ebenfalls wurden Legierungen in Form von verschiedenen Edelstählen als Verstärkungskomponente bereits von mehreren Wissenschaftlern untersucht, es fanden vorrangig 17-4 PH, oder 316L Anwendung. Yamada et al. [58] untersuchte PSZ-Edelstahl Gradientenwerkstoffe (20, 40, 60, 80 vol.-% PSZ) in Bezug auf thermische Spannungen und den E-Modul. Festgestellt wurde, dass aus den großen Unterschieden im Ausdehnungskoeffizienten (PSZ: $11,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ - Edelstahl: $19,8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) hohe thermische Eigenspannungen resultieren, die bei der Abkühlung von Sinter- auf Raumtemperatur entstehen. Allgemein zeigte sich, dass die Abnahme des E-Moduls in direktem Zusammenhang mit der Ablösung der Partikel von der Matrix an der Grenzfläche steht. Hierbei unterdrücken resultierende Druckeigenspannungen das Ablösen in der metallreichen Phase, wo hingegen die Zugeigenspannungen das Ablösen in der keramikreichen Phase fördern. Ebenfalls hat die Partikelgröße einen Einfluss auf das Ablösen. Je größer die Partikel sind, umso geringere Spannungen sind zum Ablösen notwendig und desto stärker sinkt der E-Modul. Wird die Partikelgröße um ein Vielfaches größer gewählt, als die der PSZ-Keramik, bilden sich metallische Netzwerkstrukturen aus und die Ablösung wird stärker. Demnach sinkt wiederum der E-Modul. Beachtliche Ergebnisse haben Nawa et al. [55] mit einer Mo-verstärkten Y-TZP-Keramik erreichen können. Diese Arbeit basierte auf Vorkenntnissen, die bereits mit einer Mo-verstärkten Aluminiumoxid-Matrix erreicht wurden [63]. Es wurden Y-TZP Mischungen mit 0 bis 100 vol.-% Mo untersucht. Das Ziel dieser Arbeit war es, simultan Festigkeit und Zähigkeit zu erhöhen. Die Mischungen wurden durch Heißpressen unter Schutzgas konsolidiert. Es wurden keine Reaktionen zwischen Mo und Y-TZP festgestellt. Die Matrix bestand vorrangig aus der tetragonalen sowie geringen Anteil der monoklinen Phase. Die feinen (Submikrometer) Mo-Partikel sind bis 30 vol.-% Mo-Gehalt an den Korngrenzen verteilt, feinere Partikel befanden sich jedoch auch im ZrO_2 -Korn. Ab 40 vol.-% Mo formten sich längliche Mo-Partikel an den Korngrenzen und bei über 60 vol.-%

Mo bildete sich eine metallische verknüpfte Struktur aus. Die Bruchzähigkeit und Festigkeit konnten deutlich, mit zunehmenden Mo-Gehalt, erhöht werden, wohingegen die Vickershärte sank. Es konnten eine maximale Druckfestigkeit (3-Punkt-Biegeversuch) von 2100 MPa und eine Bruchzähigkeit (SENVB) von 11,4 MPa√m mit einem Gehalt von 70 vol.-% Mo erreicht werden. Diese Erhöhung der Kennwerte wurde durch die Reduzierung der Risslängen im Zusammenspiel mit einem intergranularen nanostrukturierten Netzwerk sowie Rissbrückeneffekten durch Mo-Partikel im Bereich der Risspitze und zeitgleiche Phasentransformationen erklärt.

In Tabelle 4 werden zur Übersichtlichkeit mechanische Eigenschaften von ausgewählten partikelverstärkten 3Y-TZP Verbundwerkstoffen dargestellt.

Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften von metallpartikelverstärkten 3Y-TZP Verbundwerkstoffen

System 3Y-TZP+Me	Volumengehalt [vol.-%]	KIC [MPa√m]	HV [GPa]	E-Modul [GPa]	Biegebruchfestigkeit σ [MPa]
Ni [64]	0	4,0	8,6	150	600
Ni [64]	20	3,7	7,0	120	440
Ni [65]	0	5,0	9,4	174	650
Ni [65]	20	4,2	4,1	130	375
Nb [61]	0	-	10,5	180	800
Nb [61]	20	-	6,8	140	800
Mo [55]	0	4	12	205	1100
Mo [55]	20	5,9	9	230	1500

2.4.3 Effekte der Partikelverstärkung

2.4.3.1 Einfluss von Partikeln auf die Verdichtung

Neben dem Potenzial zur Erhöhung der Bruchzähigkeit und Festigkeit hat die Präsenz einer zweiten Phase in einer keramischen Matrix einen Einfluss auf das Sinterverhalten. Edrees und Hendry [66] haben ausgehend von der Mischungsregel ein mathematisches Modell entwickelt, dass diesen Effekt mit folgender Gleichung (2.5) beschreibt:

$$\left(\frac{\delta L}{L_0}\right)_c = 1 - \sqrt[3]{\left(\left(1 - \left(\frac{\delta L}{L_0}\right)_m\right)^3 + f \left(1 - \left(1 - \frac{\delta L}{L_0}\right)_m\right)^3\right)} \quad (2.5)$$

wobei $\delta L/L_0$ die lineare Änderung beschreibt, f ist der Volumenanteil der Verstärkungsphase, c und m sind die Indikatoren für den Verbund (c) und die Matrix (m). Dieses Modell ist nur anwendbar, wenn sich der Volumengehalt der Verstärkungsphase nicht während des Sinterns ändert, keine Grenzflächenreaktionen zwischen Verstärkung und Matrix erfolgen und die Verdichtung nur in der Matrix stattfindet.

Die lineare Schrumpfung von Verbundwerkstoffen hängt resultierend nur von dem Volumenanteil der Verstärkungsphase und der linearen Schrumpfung der Matrix ab. Ab einem gewissen Anteil der Partikel erfolgt die Perkolation.

2.4.3.2. Zähigkeitserhöhende Mechanismen

Die zähigkeitserhöhenden Mechanismen in partikelverstärkten Verbundwerkstoffen können in drei Typen eingeteilt werden. Zum einen in Rissspitzenwechselwirkungen sowie die Abschirmung der Rissspitze und die Matrixkompression. Im ersten Fall agieren die Partikel als Hindernisse im Risspfad und behindern dadurch den Rissfortschritt. Diese Behinderungen sind wiederum in drei Wirkmechanismen unterteilt: zum einen die Rissablenkung, zum anderen Rissbrückeneffekte durch duktile Partikel und die Risswölbung. Die Rissspitzenabschirmung kommt durch das Spannungsfeld rund um die Rissspitze zu Stande, hierbei wandelt das Gefüge um. Dadurch können die spannungsinduzierte Phasenumwandlung und Wirkung von Mikrorissen zu diesem Mechanismus gezählt werden. Auf die unterschiedlichen Mechanismen soll in den nächsten Abschnitten genauer eingegangen werden.

Rissablenkung

Wird die Rissfront im Material beim Rissfortschritt umgelenkt, wird die Oberfläche des Risses bezogen auf einen bestimmten Rissfortschritt größer. Dazu muss zusätzlich Energie aufgebracht werden. Die Verlängerung des Risspfades erhöht die Bruchzähigkeit und kann durch das Einbringen von Teilchen erreicht werden. Eine wichtige Rolle spielt die Modulwechselwirkung.

Zeigen die eingebrachten Partikel einen höheren Elastizitätsmodul als die Matrix, wird die Matrix in unmittelbarer Umgebung des Teilchens entlastet, so dass die für den Rissfortschritt zur Verfügung stehende Spannung verringert wird. Daher wird der Riss durch die Spannungsfelder von den Partikeln abgestoßen. Ist der Elastizitätsmodul der Partikel geringer als der der Matrix, so ist die Spannung im Matrixmaterial in der Umgebung des Partikels erhöht und der Riss wird in Richtung des Partikels gelenkt. Schematisch ist das Verhalten in Bild 10 dargestellt.

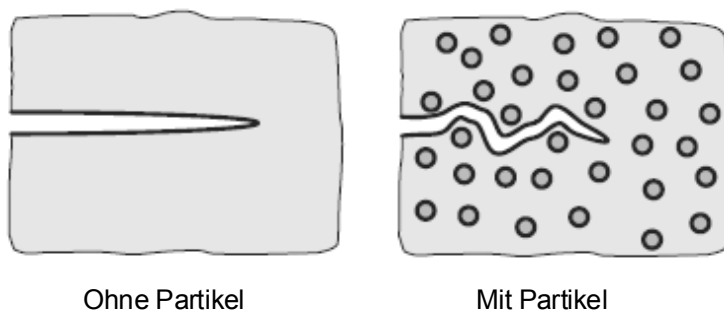


Bild 10: Rissumleitung durch geeignete Partikel in einer Keramik [26]

Kann der Riss in ein Partikel nicht eindringen, muss er entlang der Partikeloberfläche fortschreiten. Dadurch verlängert sich der Risspfad. Ein anderer Mechanismus wird durch Eigenspannungen erzielt, die durch Partikel eingebracht werden. Druckeigenspannungen in der Matrix verringern die rissöffnende Kraft und stoßen den Riss deshalb ab. Solche Eigenspannungen können z. B. durch einen geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten der Partikel oder durch Phasenumwandlungen beim Abkühlen von der Sintertemperatur erreicht werden [26].

Faber und Evans [67, 68] haben sich mit der Rissablenkung basierend auf der Bruchmechanik beschäftigt. Sie haben festgestellt, dass zwei Typen der Rissablenkung auftreten können, zum einen ein Kippen zum anderen ein Drehen. Die gekippten Risse nutzen eine Mischung aus Bruchmechanik Modus I (Rissöffnung) und Modus II (entgegengesetzte Verschiebung der Rissflanken in Rissausbreitungsrichtung). Die gedrehten Risse nutzen Modus I und Modus III (Verschiebung der Rissflanken quer zur Rissausbreitungsrichtung).

Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Zähigkeitserhöhung von dem Volumengehalt der zweiten Phase und Partikelform abhängt.

Rissbrückeneffekte durch duktile Partikel

Duktile Partikel bewirken einen Rissbrückeneffekt, indem sie dazu führen, dass ein Riss, der durch sie hindurchläuft, beim Aufreißen dieser Partikel zusätzliche Energie für deren plastische Verformung benötigt (Bild 11). Am besten geeignet sind demnach Partikel mit einem geringeren Elastizitätsmodul da dadurch der Riss angezogen wird. Dieser Verstärkungsmechanismus hat allerdings den entscheidenden Nachteil, dass ein Einsatz bei hohen Temperaturen nicht möglich ist. Die metallische Phase weist dann nur noch eine geringe Festigkeit auf und kann beim Überbrücken des Risses zusätzlich oxidieren [26].

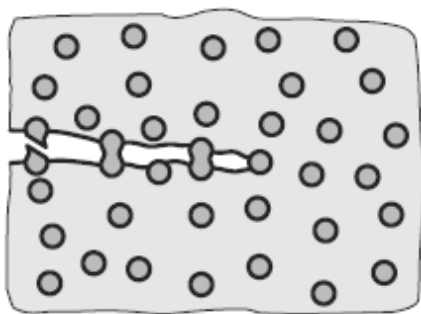


Bild 11: Behinderung des Rissfortschritts durch duktile Partikel [69]

Dieses Verhalten wurde unter anderem von Sigl et al. [70], Budiansky et al. [71] und Krstic et al. [72] untersucht. Ein duktiler Partikel erlebt während des Rissfortschritts zuerst eine plastische Deformation gefolgt von einer Einschnürung mit dem anschließenden Bruch. Voraussetzung für einen solchen Zyklus ist eine sehr gute Anbindung an die Matrix. Starke Grenzflächen und Partikel

mit hoher Festigkeit sind wünschenswert, um eine hohe plastische Deformation zur Brückenbildung vor dem Bruch bereitzustellen. Daraus folgt eine signifikante Erhöhung der Festigkeit. In der Realität gestaltet es sich schwierig, da durch Asymmetrien in der Partikelform und dem Abgleiten der Grenzflächen eine Verformungsbehinderung auftritt.

Rissauswölbung

Dieser Mechanismus ähnelt dem Anpinnen von Versetzungen in dispersionsverfestigten Werkstoffen. Wenn ein Riss mit zwei oder mehr Hindernissen interagiert, kann ein halb-elliptisches Auswölben zwischen den Behinderungen auftreten. Die schematische Darstellung zeigt Bild 12.

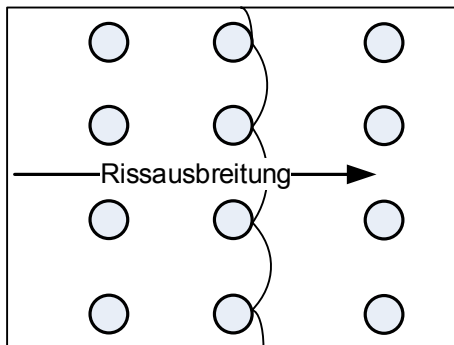


Bild 12: Schematische Darstellung der Rissauswölbung zwischen Behinderungen in der Matrix

Der Rissauswölbungsmechanismus führt durch das Festhalten des Risses zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit [73] und Festigkeit [74].

Zähigkeitserhöhung durch Phasentransformation

Eine andere Möglichkeit, die Bruchzähigkeit und Festigkeit von Keramiken zu erhöhen, wird durch die spannungsinduzierte Phasentransformation erreicht. Die Details wurden bereits ausführlich in Kapitel 2.3.1 erläutert.

Mikrorisse

Mikrorisse können bei der Rissausbreitung die Bruchzähigkeit einer Keramik durch Energiedissipation beeinflussen. Sie sind meist herstellungsbedingt im Material vorhanden. Ob die Bruchzähigkeit erhöht oder verringert wird, hängt von der Verteilung der Risse ab.

Die Bruchzähigkeit wird z. B. dadurch erhöht, dass sich Mikrorisse um eingelagerte Partikel bilden. Dies kann durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten der Verbundwerkstoffe oder durch eine Phasentransformation der Partikel verursacht werden. Durch diese Mikrorisse wird lokal der E-Modul herabgesetzt und somit der Riss vom Partikel angezogen. Erreicht die Risspitze die Umgebung des Partikels, wird die Rissfront durch das Öffnen der

Mikrorisse in der Umgebung entlastet. Somit führen lokal konzentrierte Mikrorisse zur Rissumlenkung und zur Erhöhung der Rissoberfläche aber auch additiv zur Rissaufspaltung an den Partikeln.

Treten die Mikrorisse global auf, bedeutet dies eine homogene Verteilung im gesamten Volumen des Werkstoffes. Hierdurch wird der E-Modul herabgesetzt. Im Resultat sinkt die Bruchzähigkeit mit abnehmendem E-Modul. Für dehnungskontrollierte Anwendungen ist dies sogar wünschenswert, da die Abnahme der Spannung aufgrund des geringen E-Moduls größer ist als die Abnahme der Bruchzähigkeit. Gleichung (2.6) verdeutlicht, dass die kritische Dehnung ε_c durch den geringeren E-Modul größer ist [4, 26].

$$\varepsilon_c = \sqrt{\frac{G_{Ic}}{E\pi a}} \quad (2.6)$$

G_{Ic} stellt die Rissantriebskraft dar.

Während der Herstellung können sich Mikrorisse spontan ausbilden, wenn eine kritische Korn- oder Partikelgröße erreicht wird. Liegen Korn - bzw. Partikelgrößen unterhalb der kritischen Größe, sind die Mikrorisse spannungsinduziert. Die kritische Größe kann nach Davidge und Green [75] berechnet werden, Gleichung (2.7):

$$r_c = \frac{8\gamma_s}{P^2 \left(\frac{1 + \nu_m}{E_m} + 2 \frac{1 - 2\nu_p}{E_p} \right)} \quad (2.7)$$

r_c stellt die kritische Größe dar, ab der Risse in der Matrix entstehen, γ_s ist die spezifische freie Oberflächenenergie der Matrix, P ist der Druck um das Partikel durch die thermische Fehlpassung, ν die Poissonzahl und die Indizes stehen jeweils für Matrix (m) und Partikel (p).

2.4.4 Effekt der Kurzfaserverstärkung

Kurzfasern können im Verbundwerkstoff mit einer Vorzugsorientierung vorliegen. Im Allgemeinen sind die Fasern regellos angeordnet. Daraus resultiert ein isotropes Werkstoffverhalten. Wesentliche Vorteile bei der Verwendung von Kurzfasern liegen in der kostengünstigen Herstellung, sowie der einfacheren Verarbeitung des Materials. Aufgrund der geringen Faserabmessungen können auch sehr unterschiedliche Herstellungs- bzw. Formgebungsmethoden genutzt werden. So können z. B. gezielt Faserausrichtungen, die beim Spritzgießen oder Pressen auftreten ausgenutzt werden. Die sich einstellenden Ausrichtungen der Fasern müssen jedoch bei der Bauteilauslegung berücksichtigt werden, da hierbei auch eine Anisotropie im kurzfaserverstärkten Werkstoff auftreten kann [26].

Bei Keramikmatrix-Verbundwerkstoffen ist das vorrangige Ziel der Verstärkung nicht die Erhöhung der Festigkeit, sondern der Bruchzähigkeit. Die Faser darf demnach nicht spröde brechen, bevor der Riss die Faser erreicht. Das Versagen muss in der Grenzfläche erfolgen und es kommt zu einer Ablösung der Faser. Wird der Spannungszustand an der Risspitze betrachtet, die auf eine Faser trifft, so dass die Grenzfläche parallel zur Zugspannung ausgerichtet ist, kann beobachtet werden, dass selbst in der Risspitze eine Zugspannungskomponente vorliegt, die versucht die Grenzfläche zu öffnen. Wenn in diesem Fall die Bruchzähigkeit der Grenzfläche klein genug ist, führt es zum Versagen der Grenzfläche. Dies bedeutet eine Ablösung zwischen Faser und Matrix. Der Riss wandert dann entlang der abgelösten Grenzfläche um die Faser ohne dass es zum Faserbruch kommt. Der Risspfad verlängert sich demnach. Eine wichtige Voraussetzung ist, dass die Fasern den Riss nach dem Umlaufen überbrücken. Dadurch wird ebenfalls eine Lastübertragung ermöglicht, was die Rissöffnung erschwert. Übersteigen die angelegten Spannungen die Bruchspannungen der Faser, so kommt es zum Bruch der Faser. Der Bruch erfolgt an einer Schwachstelle der Faser, z. B. Oberflächendefekten oder an einer Stelle mit verringertem Faserquerschnitt. Der Bruch muss daher nicht direkt an den Rissflanken liegen, sondern kann an einer Stelle zwischen den Spannungsmaxima an den Rissflanken und dem Bereich der Spannungsabnahme in der Faser auftreten.

Ein wichtiges Kriterium ist die Faserlänge. Diese muss lang genug sein, um die Vorteile der Faserverstärkung überhaupt zeigen zu können, und kurz genug um sich im Werkstoff homogen verteilen zu lassen. Nachdem die Faser gebrochen ist, verbleibt ein Teilstück in der Matrix und überbrückt den Riss weiterhin. Da dieses Teilstück kleiner ist als die kritische Länge, nehmen die Spannungen in der Faser ab. Dadurch bricht die Faser nicht erneut, sondern wird aus der Matrix herausgezogen (Pull-Out). Hierbei wird Arbeit gegen die rückhaltende Schubspannung τ_i geleistet [26].

Ist die Faserlänge kleiner als die kritische Faserlänge kommt es nicht zum Faserbruch, sondern zum sofortigen Pull-Out. Hierbei ist der Pull-Out abhängig von der Faserlänge. Die geleistete Arbeit führt zu einer Erhöhung des Risswiderstandes durch den erschwerten Rissfortschritt [26].

Für kurze Anrisse ist der Mechanismus nicht profitabel, da die Prozesszone erst um ein mehrfaches des Faserabstandes wachsen muss, um überbrückende Effekte auszubilden. Bei hingegen zu großem Rissfortschritt stellt sich ein stationärer Wert ein, da für jede neu integrierte Faser eine Faser ihre Wirkung verliert. Dieser Mechanismus ist ein Beispiel für die Erhöhung des Rissausbreitungswiderstands bei Rissverlängerung [26].

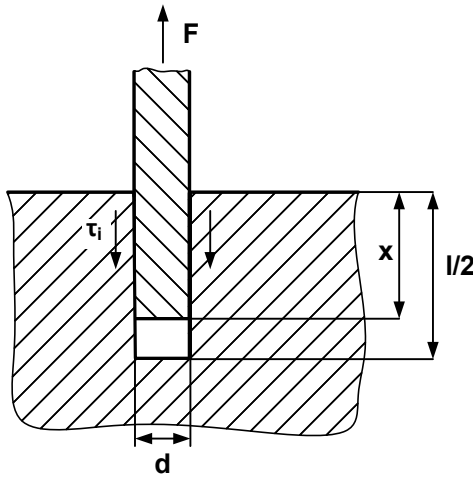


Bild 13: Pull-out einer Faser aus der Matrix

Die dissipierte Energie beim Pull-Out-Mechanismus wird folgend abgeschätzt. Die zum Herausziehen der Faser erforderliche Kraft ist:

$$F(x) = \tau_i x \pi d \quad (2.8)$$

wenn das Teilstück der Faser in der Matrix die Länge x hat (Bild 13). Daraus kann die Energie berechnet werden, die zum Herausziehen der Faser um eine Strecke l' auf einer Seite des Risses benötigt wird:

$$W_{f,l'} = \int_0^{l'} F dx = \int_0^{l'} \tau_i x \pi d dx = \frac{1}{2} \pi d \tau_i l'^2 \quad (2.9)$$

Als einfache Näherung wird angenommen, dass die Länge, über die eine Faser herausgezogen wird, zwischen 0 und der halben kritischen Länge l_c variiert. Resultierend aus dieser Annahme ergibt sich als Energiedissipation pro Faser:

$$W_f = \frac{1}{l_c} \int_0^{\frac{l_c}{2}} \frac{1}{2} \pi d \tau_i l'^2 dl' = \frac{1}{24} \pi d \tau_i l_c^2 \quad (2.10)$$

Für die Bruchzähigkeit eines Faserverbundes ist nicht die Energiedissipation einer einzigen Faser entscheidend. Es muss die gesamte Energiedissipation berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich die Fragestellung, wie viele Fasern den Riss effektiv überbrücken können und wie viel Energie durch den Pull-Out dissipiert wird. Die Anzahl ist bei konstantem Volumenanteil der Fasern umgekehrt proportional zum Quadrat des Faserdurchmessers. Dies bedeutet, dass die gesamte Energiedissipation im Verbund proportional zu $\tau_i l_c^2 / d$ ist [26].

Das entsprechende Spannungs-Dehnungsdiagramm eines Faserverbundwerkstoffes zeigt Bild 14.

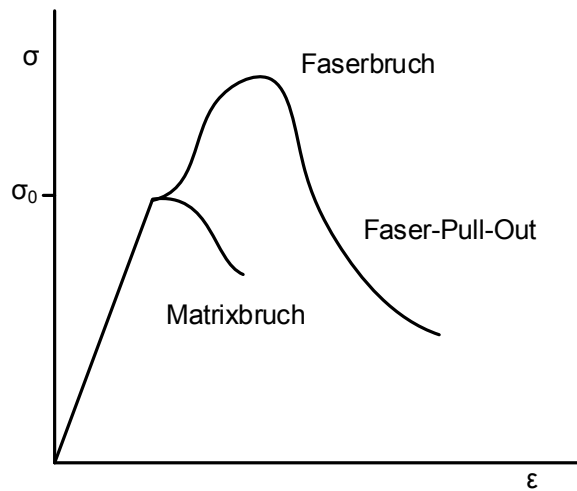


Bild 14: Schematisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer faserverstärkten Keramik [34]

Bei einer Spannung σ_0 treten die ersten Risse in der Matrix auf. Die Last kann weiter gesteigert werden, da Fasern die Risse überbrücken und somit größere Lasten tragen können. Erst anschließend erfolgt der Bruch der Fasern [26].

2.4.5 Perkulationsgrenze

Um eine elektrische Leitfähigkeit eines Verbundwerkstoffes mit nicht leitfähiger Matrix zu erreichen, ist eine Perkolation der leitfähigen Komponente notwendig. Dees et al. [76] haben die Leitfähigkeitsgrenze von ZrO_2/Ni -Verbundwerkstoffen bei 1000 °C untersucht. Es wurde festgestellt, dass eine Leitfähigkeit ab einem Volumengehalt von 30 % Ni auftritt und die Leitfähigkeitskurven ein typisches S-Kurven-Verhalten zeigen. Das entsprechende Verhalten der Kurve ist in Bild 15 dargestellt.

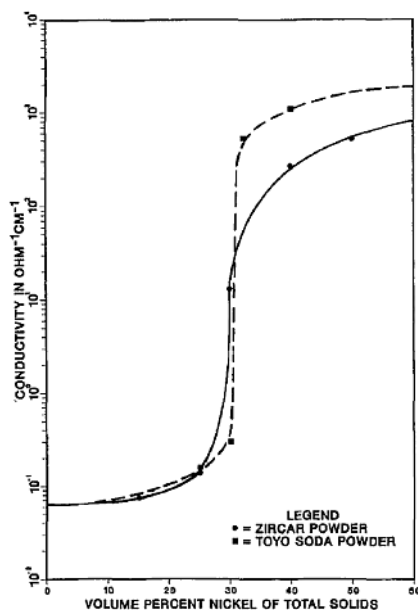


Bild 15: Leitfähigkeit von Cermets bei 1000 °C in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt [76]

Die geringe Leitfähigkeit unter 30 vol.-% Ni ist vergleichbar mit der Ionenleitung in YSZ. Der starke Anstieg der Leitfähigkeit über 30 vol.-% Ni liegt im Wechsel des Leitungsmechanismus von der Ionen- hin zur Elektronenleitung durch die Ni-Phase.

Weitere Einflussfaktoren auf die Perkolationsschwelle in Keramik/Metall-Verbundwerkstoffen sind nach Guichard et al. [77] die Verteilung und Form vom eingebrachtem Metall sowie die Wechselwirkungen mit der Keramik-Matrix. Dies basiert auf Untersuchungen einer Al_2O_3 -Matrix mit nano-Eisenpulver als Verstärkungsphase. Es wurde festgestellt, dass die Perkolationsschwelle auf ca. 20 vol.-% Fe abgesenkt werden konnte.

2.4.6 Thermische Spannungen in Verbundwerkstoffen

Thermische Spannungen sind innere Spannungen, die im Material auftreten sobald es Einschränkungen für eine freie Dimensionsänderung gibt. Falls keine Beschränkungen vorliegen, sind die Materialien frei von thermischen Spannungen. Einschränkungen liegen nach Chawla et al. [34] begründet in: Temperaturgradienten, der Anisotropie der atomistischen Struktur, der Volumenänderung durch Phasentransformation und in den Unterschieden der thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei den beteiligten Materialien.

Thermische Spannungen aufgrund eines Temperaturgradienten stehen im Zusammenhang mit der Temperaturleitfähigkeit. Die Temperaturleitfähigkeit zeigt, wie schnell ein Material auf einen Temperaturwechsel reagiert. Thermische Spannungen entstehen in anisotropen Materialien aufgrund von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in unterschiedlichen Richtungen der atomaren Struktur. Die Volumenänderung durch eine Phasentransformation wie z. B. bei ZrO_2 kann ebenfalls durch thermische Spannungen ausgelöst werden.

Oft entstehen thermische Spannungen in Verbundwerkstoffen beim Abkühlen von der Herstellungstemperatur durch die Fehlpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Matrix und Verstärkungsphase. Ist der Ausdehnungskoeffizient der Matrix z. B. größer als der der Verstärkungsphase, so wird sich beim Abkühlen die Matrix mehr zusammenziehen und eine Druckspannung in der Verstärkungsphase generieren.

Für die Forschung und Anwendung sind Verbundwerkstoffe basierend auf Zirkoniumdioxid (ZrO_2) mit Metallen sehr interessant. Ein wesentlicher Vorteil sind die sehr ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Coefficient of Thermal Expansion (CTE), α) von ca. $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ von teilstabilisiertem ZrO_2 (PSZ; Partially Stabilized Zirconia) im Vergleich mit verschiedenen Metallen. Einige Beispiele sind in Tabelle 5 dargestellt:

Tabelle 5: Übersicht einer Auswahl von thermischen Ausdehnungskoeffizienten [78]

Werkstoffe	ZrO_2	Fe	Be	Co	Au	Ni
CTE, α [10^{-6} K^{-1}]	10 - 12	11,8	11,3	13	14,2	13,4

Bei der Verwendung von Fe und Fe-Legierungen müssen die Phasenumwandlungen berücksichtigt werden, da sich ebenfalls der thermische Ausdehnungskoeffizient CTE ändert.

Daher sind für metallische Verstärkungskomponenten der CTE und Elastizitätsmodul so entscheidend. Bei dem Abkühlen von der Herstellungstemperatur entstehen durch die Unterschiede der CTE's der Komponenten im Verbundwerkstoff Wärmeeigenspannungen. Diese Spannungen beeinflussen neben der mechanischen Stabilität an erster Stelle den Verlauf eines Risses im Verbundwerkstoff. Die wirkenden Spannungsfelder können daher eine Vergrößerung der benötigten Bruchenergie bei einer Verlängerung des Risspfades hervorrufen. Im Weiteren ermöglichen die resultierenden Wärmespannungen das Ausnutzen anderer zähigkeitserhöhender Mechanismen, wie z. B. Lastübertragung, Pull-Out, Rissablenkung [79].

Im Fall $\alpha_f > \alpha_M$ (α_M und α_f sind die CTE's von Matrix (α_M) und Verstärkungskomponente (α_f)) treten nach dem Abkühlen Druck-Ringspannungen sowie radiale Zugspannungen um die Verstärkungsphase in der Matrix auf. Der Riss, der senkrecht zur maximalen Zugspannung wächst wird daher um die zweite Phase abgelenkt. Es folgt demnach eine Verlängerung des Risspfades, dies ist mit einer Erhöhung der Bruchenergie verbunden.

Im entgegengesetzten Fall ($\alpha_f < \alpha_M$) tritt um die zweite Phase eine Zug-Ringspannung auf. Durch diese Spannungsfelder wird der fortschreitende Riss in die Grenzfläche von Matrix und Verstärkungskomponente hineingelenkt. In einigen Fällen kann sich so der Riss festlaufen. Zum anderen wird die zweite Phase durch das wirkende Spannungsfeld in der Matrix eingeklemmt. Diese mechanische Verklammerung kann für zusätzliche zähigkeitserhöhende Mechanismen, wie dem Pull-Out oder Rissbrückeneffekte, sehr nützlich sein, wenn auch der Pull-Out Effekt mit ansteigender Verklammerung abnimmt. Zusätzlich können durch die Zug-Ringspannungen Mikrorisse in der Umgebung initiiert werden, die eine Dissipation der Rissenergie ermöglichen [79].

Basierend auf diesen Modellen sind die thermischen Spannungen durch die Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Bild 16, nach Barsoum [80], schematisch dargestellt.

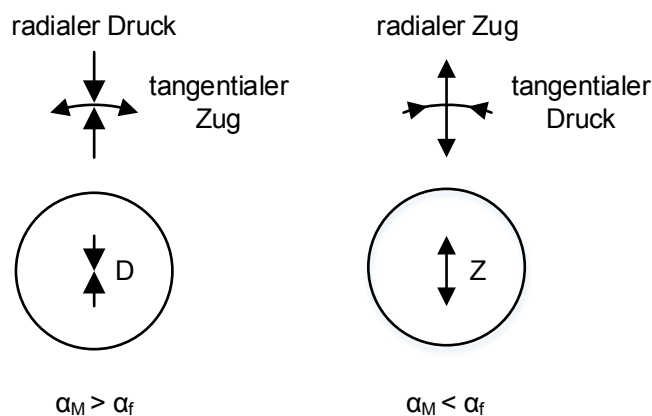


Bild 16: Radiale und tangentiale Spannungen, die durch das Abkühlen entstehen von eingelagerten Partikeln in einer keramischen Matrix [80]

Die Art der Pulveroberfläche hat einen Einfluss auf die Grenzflächenreaktionen. Als Beispiel kann eine Oxidschicht auf der Pulveroberfläche das chemische Verhalten beeinflussen. Die topografischen Eigenschaften haben ebenfalls einen großen Einfluss auf den erreichbaren Grad der Kontakte zwischen den Komponenten. Daraus können geometrische Unregelmäßigkeiten an der Grenzfläche, wie Oberflächenunebenheit und Porenräume resultieren. Diese Fehler können als Spannungskonzentrationsstellen im Verbundwerkstoff wirken und senken daher die Belastbarkeit [81].

Ein anderer sehr wichtiger Punkt ist die Größe der Verstärkungskomponente. Dabei sollte beachtet werden, dass die kritische Defektgröße nicht überschritten wird. Falls die Partikel der Verstärkungskomponente größer als die Defekte der Matrix sind, müssten diese als Gefügefehler der Keramik bewertet werden. Ebenfalls könnten sich bei zu großen Verstärkungskomponenten die auftretenden thermischen Spannungen überlagern und dadurch die Wirkung negieren. Den Größeneinfluss der Verstärkungskomponente auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes soll mit Hilfe der folgenden Formeln erläutert werden. Die Spannungen in der Nähe eines Anrisses (bzw. auch Defektes) hängen von dem Produkt der Nennspannung und der Anrisslänge ($2a$) ab. Dies Produkt wird als Spannungsintensitätsfaktor K bezeichnet. Es gilt für eine unendlich ausgedehnte Platte mit einem durchgehend scharfen Innenriss:

$$K = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \text{ [MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}] \quad (2.11)$$

Dabei gibt σ die auf den gesamten Querschnitt einschließlich der Rissfläche bezogene Nennspannung und a die halbe Risslänge an. Der Spannungsintensitätsfaktor K hängt zudem von der Bau- bzw. Probengeometrie ab. Daher wird ein dimensionsloser Korrekturfaktor, mit der Probenbreite W

$$Y = f \cdot \left(\frac{a}{W} \right) \quad (2.12)$$

eingeführt und ergibt:

$$K = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \cdot Y \quad (2.13)$$

Y kann rechnerisch oder experimentell sowie aus Datenbanken bestimmt werden. Der Wert für den Beginn der instabilen Rissausbreitung wird kritischer Spannungsintensitätsfaktor, K_{IC} genannt:

$$K_{IC} = \sigma_c \cdot \sqrt{\pi \cdot a_c} \quad (2.14)$$

Hierbei ist σ_c die Bruchspannung sowie a_c die kritische Risslänge. Aus dieser Gleichung kann die kritische Beanspruchung ermittelt sowie die zulässige Spannung einer vorgegeben kritischen Risslänge errechnet werden.

$$\sigma_c = \frac{K_{IC}^2}{Y \cdot \sqrt{\pi \cdot a_c}} \quad (2.15)$$

$$a_c = \frac{K_{IC}^2}{Y^2 \cdot \pi \cdot \sigma} \quad (2.16)$$

Gleichung (2.16) zeigt hier den Einfluss der Größe der Verstärkungskomponente. Wird die kritische Risslänge mit der Defektgröße gleichgesetzt, zeigt sich, dass bei einer Erhöhung der Risslänge bzw. Defektgröße entweder die Bruchzähigkeit bei gleichbleibender ertragbarer Belastung abnimmt oder umgekehrt, so dass bei gleichbleibender Bruchzähigkeit die Spannung reduziert werden muss [82].

Diese Grundlagen lassen als Rückschluss zu, dass je kleiner die Zweitphase in der Matrix ist, desto näher liegen diese in den Größenordnungen der möglichen vorhandenen inneren Defekte. Daraus ergibt sich der Vorteil, dass das Versagen nicht an der Zweitphase ausgelöst wird und eine bewusste Schwächung der Materialeigenschaften vermieden wird. Aus diesen Betrachtungen heraus werden Verstärkungskomponenten mit Größen kleiner zehn Mikrometer angestrebt.

2.4.6.1. Thermischer Ausdehnungskoeffizient von Verbundwerkstoffen

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Verbundwerkstoffen kann nicht einfach unter Verwendung der Mischungsregel vorhergesagt werden. Der Grund liegt darin, dass verschiedene Werte des thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Verbundwerkstoff mechanische Beschränkungen generieren und daher berücksichtigt werden müssen. Es gibt verschiedene Ansätze zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines Verbundwerkstoffes. Ein Beispiel zeigt die Berechnung von Turner [83]:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m V_m K_m + \alpha_p V_p K_p}{V_p K_p + V_m K_m} \quad (2.17)$$

α ist der thermische Ausdehnungskoeffizient, K der Kompressionsmodul [$K=E/(3(1-2\nu))$], die Indizes m und p bezeichnen die Eigenschaften der Matrix (m) und der Verstärkungsphase (p).

Kerner [84] hat diesen Ansatz weiterentwickelt und ein Model für einen partikelverstärkten Verbundwerkstoff entwickelt, das Scher- sowie isostatische Spannungen berücksichtigt. Das Model betrachtet zudem die volumetrische Ausdehnung (β), so dass die lineare Ausdehnung einfach ausgetauscht werden kann ($\beta = 3\alpha$).

$$\beta_c = \beta_m V_m + \beta_p V_p - (\beta_m - \beta_p) V_p \left[\frac{\frac{1}{K_m} - \frac{1}{K_p}}{\frac{V_m}{K_p} + \frac{V_p}{K_m} + \frac{3G_m}{4}} \right] \quad (2.18)$$

Wobei durch V der Volumenanteil und G der Schubmodul dargestellt wird.

Dieses Modell unterscheidet sich nicht sehr stark von der Mischungsregel. Vaidya und Chawla konnten beobachten, dass die Mischungsregel sowie das Kerner Model gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmten [85].

2.4.6.2. Thermische Spannungen in partikelverstärkten Verbundwerkstoffen

Durch die Unterschiede im thermischen Ausdehnungsverhalten der Komponenten im Verbundwerkstoff können thermische Spannungen entstehen. Folgend werden die Berechnungsmöglichkeiten dargestellt [33, 34].

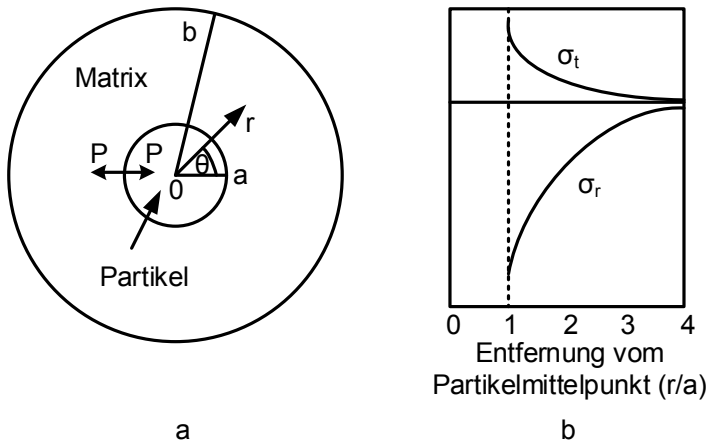


Bild 17: a) Schematische Darstellung eines eingebetteten Partikels mit dem Radius a in einer Matrix mit dem Radius b
b) Verteilung der thermischen Spannungen um ein einzelnes rundes Partikel wie in a)

In einem einzelnen Partikel, eingebettet in eine unendliche Matrix (Bild 17), entsteht ein hydrostatischer Spannungszustand. Diese Spannung ist äquivalent zum hydrostatischen Druck (P) im Partikel.

$$\sigma_{rp} = \sigma_{tp} = P = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\left[\frac{(1+v_m)}{2E_m}\right] + \left[\frac{(1-2\nu_p)}{E_p}\right]} \quad (2.19)$$

Hierbei sind $\Delta\alpha$ die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Matrix und Partikel ($\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_p$) und σ_t , σ_r sind tangentielle und radiale Spannungsanteile im Partikel. Ist a der Partikelradius und r die radiale Entfernung vom Partikelmittelpunkt, ist die Spannung in der Matrix gegeben durch:

$$\sigma_{rm} = -2\sigma_{tm} = P \left(\frac{a}{r}\right)^3 \quad (2.20)$$

Die Spannungsverteilung wird ebenfalls in Bild 17 dargestellt.

Für Partikel, die in einer keramischen Matrix eingebettet sind und einem Volumenanteil (V_p), dem Partikelradius (a) und Matrixradius (b), kann folgendes abgeleitet werden [34]:

Hydrostatische Spannung:

$$P = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\left[\frac{0,5(1 + \nu_m) + (1-2\nu_m)V_p}{E_m(1 - V_p)} \right] + \left[\frac{(1-2\nu_p)}{E_p} \right]} \quad (2.21)$$

Die Spannungen in der Matrix in einem Abstand r vom Partikel, radial (2.22) und tangential (2.23):

$$\sigma_{rm} = \frac{P}{(1 - V_p)} \left[\left(\frac{a}{r} \right)^3 - V_p \right] \quad (2.22)$$

$$\sigma_{tm} = -\frac{P}{(1 - V_p)} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{a}{r} \right)^3 + V_p \right] \quad (2.23)$$

Aus Bild 17 kann entnommen werden, dass die maximale Spannung in der Matrix (radial oder tangential) in der Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix auftritt. Mit zunehmendem Abstand zum Partikelmittelpunkt verringern sich die Spannungen. Ist die Festigkeit der Matrix geringer als die entstehenden thermischen Spannungen, treten Risse in der Matrix auf. Die Matrixfestigkeit hat nach den verwendeten Formeln einen viel größeren Einfluss als die Partikelgröße. Diese Betrachtung ist zu einseitig, da Experimente zeigten, dass Risse trotz thermischer Spannungen nur auftreten, wenn ein kritischer Partikelradius, r_c überschritten wird [75]:

$$r_c = \frac{8\gamma_s}{P^2 \left(\frac{1 + \nu_m}{E_m} + 2 \frac{1 - 2\nu_p}{E_p} \right)} \quad (2.24)$$

mit der Querkontraktionszahl ν von Matrix und Partikel, sowie den entsprechenden E-Moduln. Die Oberflächenenergie der Matrix, γ_s wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\gamma_s = \frac{K_{IC}^2}{2E} \quad (2.25)$$

2.4.7 Verstärkung von Zirkoniumdioxidwerkstoffen mit Metall-Fasern

Bisherige Arbeiten im Bereich von Zirkoniumdioxidwerkstoffen mit Metallfasern wurden noch nicht publiziert. Dies liegt scheinbar zum einen an der Nichtverfügbarkeit feiner Fasern, zum anderen an den Schwierigkeiten der Aufbereitung. Ein Beispiel für die Arbeit mit feinsten Edelstahlfasern in einer Wüstit-Matrix zeigen Zwissler et al. Die Arbeitsgruppe musste während der Herstellung feststellen, dass nur maximal 10 vol.-% der metallischen Fasern durch das Einmahlen einzubringen waren. Bei höheren Gehalten verklumpten die Fasern. Es wurden 304-Edelstahlfasern mit Durchmessern von 6, 12 und 25 μm untersucht. Die Ergebnisse zeigen ähnliche resultierende Eigenschaften, somit sollten die Ergebnisse unabhängig vom Faserdurchmesser sein. Es wurde ein linearer Anstieg der Bruchzähigkeit mit steigendem Volumengehalt beobachtet [39].

3 Schlussfolgerungen und Ziele

Aus dem heutigen Stand der Technik wird erkannt, dass die Forschung und Entwicklung im Bereich der Keramik-Matrix Verbundwerkstoffe mit Metallverstärkungen ein weit offenes Forschungsfeld ist.

Ausgehend von den bereits erreichten Erkenntnissen der unterschiedlichen Forschergruppen und eigenen Vorarbeiten erschließen sich Werkstoffkonzepte, die unterschiedliche CTE's, Formen und Gehalte der metallischen Verstärkungskomponenten gezielt berücksichtigen sollten. Für die Herstellung der metallverstärkten keramischen Verbundwerkstoffe stehen neue Verfahren zur Verfügung, zum Beispiel das Spark Plasma Sintern (SPS). Die ausführliche Charakterisierung umfasst u. a. mit der Literatur vergleichbare Methoden, damit eine Einordnung der erreichten Verbundwerkstoffeigenschaften ermöglicht wird.

Aufgrund der Komplexität und Wechselwirkungen von und in Verbundwerkstoffen sollten für Untersuchungen "quasi-binäre" Systeme genutzt werden. Darunter wird verstanden, dass als Verstärkungskomponenten für die keramische Matrix nur reine Metalle Verwendung finden. Hierdurch sollen die bei komplexen Legierungssystemen möglichen und zudem ungewollten Phasenbildungen bzw. -umwandlungen mit der keramischen Matrix verhindert, sowie Diffusions- und eventuelles Reduktionsverhalten unterbunden werden. Dies bedeutet eine klar definierte Grenzfläche ohne Diffusionszonen. Somit kann die reine Wirkung des Metalls in der keramischen Matrix beschrieben und bewertet werden.

Es wurden bereits verschiedene Metall-Keramik Kombinationen ausführlich in Bezug auf die Reaktivität von Kingery et al. [86] untersucht. Dies erlaubt eine Auswahl von bestimmten möglichen metallischen Verstärkungskomponenten. Für die hier vorgesehenen Grundlagenuntersuchungen von $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-TZP})$ -Verbundwerkstoffen werden daher Nickel, Molybdän sowie Niob Verstärkungen als ideal bewertet. Alle Metalle sind kommerziell verfügbar und zeigen auch in ihren Eigenschaften die nötige Varianz. Die Auswirkungen der Form der Verstärkung soll mit der Verwendung von Feinstfasern ($d < 10 \mu\text{m}$) untersucht werden. Aufgrund der fehlenden Verfügbarkeit von Ni-, Mo- sowie Nb-Feinstfasern werden die Werkstoffsysteme um einen Edelstahl (316L) erweitert. Für diesen Werkstoff sind kommerziell hergestellte Feinstdrähte erhältlich. Für diese Feinstdrähte musste ein spezielles Verfahren zur Aufbereitung und Erzeugung von Kurzfasern entwickelt werden. Um letztendlich den Einfluss der Gehalte der zweiten Phase auf die Eigenschaften der Verbundwerkstoffe herauszustellen, sollen Mischungen mit 1; 5; 10 und 20 vol.-% der metallischen Komponente hergestellt und untersucht werden. Der maximale Volumengehalt wird auf 20 vol.-% begrenzt, um kein Perkolationsgefüge zu erzeugen bzw., wie in Kapitel 2.4.3.1 beschrieben, nur eine Verdichtung in der Keramikmatrix zu gewährleisten. Dieser

hohe Volumengehalt von homogen verteilten metallischen Kurzfasern in einem Keramik-Matrix-Verbundwerkstoff ist bisher nicht erreicht worden.

Eine Übersicht über die Werkstoffkonzepte und die wichtigsten physikalischen Größen der gewählten Verstärkungskomponenten ist in Tabelle 6 gegeben.

Tabelle 6: Übersicht des Werkstoffkonzeptes basierend auf CRC Handbook of Chemistry and Physics [1]

		(3Y)ZrO ₂ (Matrix)	Ni	Nb	Mo	316L
T_s	[°C]	2680	1455	2477	2623	1668
CTE	[10⁻⁶ K⁻¹]	12	13,4	7,3	4,8	19
E-Modul	[GPa]	205	200	105	329	185
Dichte	[g/cm³]	6,05	8,9	8,57	10,28	7,8
Gehalt	[vol.-%]	80 - 100	1; 5; 10; 20	1; 5; 10; 20	1; 5; 10; 20	1; 5; 10; 20
Partikelgröße, max.	[µm]		5	5	5	5
Faserdurchmesser	[µm]	-	-	-	-	1,5; 8

Die Arbeit umfasst die Aufbereitung und Herstellung sowie ausführliche Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften (Vickershärte, Bruchzähigkeit und Festigkeit) und elektrischen Leitfähigkeit von metallverstärkten Keramik-Matrix-Verbundwerkstoffen.

Die Motivation liegt in der Verwendung moderner Technologien und Aufbereitungsmethoden, um keramische Verbundwerkstoffe mit einzigartigen unikalenen Kurzfasern, sowie mit feinsten metallischen Pulvern zu verstärken und somit die Bruchzähigkeit bzw. Schadenstoleranz zu erhöhen. Die erreichten Eigenschaften werden mit dem Stand der Technik verglichen und erlauben daher eine Einordnung in die technische Relevanz für die Herstellung und Eigenschaftsmodifikationen von keramischen Verbundwerkstoffen.

Es soll zudem geklärt werden, ob es möglich ist, feinste metallische Kurzfasern zu erzeugen und diese homogen in Keramik-Matrix-Verbundwerkstoffen bis zu einem Volumengehalt von 20 % zu verteilen. Ebenfalls soll untersucht werden, ob die Auswirkungen der Verstärkungsphasen auf den Verbundwerkstoff differenziert betrachtet werden können, ohne dass es zu Überlappungen von unterschiedlichen Verstärkungsmechanismen von der Matrix und Zweitphase kommt.

4 Werkstoffsysteme und experimentelle Methoden

4.1 Ausgangsmaterialien

Das ZrO_2 -Pulver wurde von der Fa. TOSOH bezogen. Im speziellen handelt es sich um 3 mol % Y_2O_3 stabilisiertes Zirkoniumdioxid (TZ-3Y-E). Daraus lassen sich laut Hersteller Komponenten mit exzellenter Biegebruchfestigkeit herstellen. Der E-Typ zeichnet sich durch eine niedrige Sintertemperatur und die Beständigkeit gegen Alterung nach dem Sintern aus. Dies wird durch die Zugabe von 0,25 m % Aluminiumoxid erreicht.

Die Daten der zur metallischen Verstärkung genutzten Komponenten werden in der nachfolgenden Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Übersicht der Materialdaten

Material	Hersteller/ Lieferant	Dichte [g/cm ³]	Teilchen- morphologie	Teilchen- größe d ₅₀ [μm]	Faserdurch- messer Ød [μm]	Reinheit [%]	zusätzliche Elemente
3Y-TZ-E	Tosoh	6,05	sphärisch	0,57	-	-	Al ₂ O ₃ : 0,15 ~ 0,35 SiO ₂ : < 0,02 Fe ₂ O ₃ : < 0,01 Na ₂ O: < 0,04
Ni	ABCR	8,90	schwammartiges Pulveragglomerat	3 bis 7	-	99,90	-
Nb	ABCR	8,57	schwammartiges Pulveragglomerat	1 bis 5	-	99,80	-
Nb	ABCR	8,57	grob, gebrochen	45	-	99,80	-
Mo	H.C. Starck	10,28	Agglomerat kristalliner Teilchen	3,5 bis 4,5	-	99,95	-
316L	Osprey	7,80	sphärisch	2	-	-	-
316L	Bekaert	7,80	Fasern		8 und 1,5	-	-

4.2 Experimentelle Methoden

4.2.1 Partikelgrößenanalyse

Die Partikelgrößenanalyse wurden durch Laserbeugung am Gerät Horiba LA-950 der Firma Retsch ermittelt. Das Pulver und die aufbereiteten Suspensionen wurde dabei mit Hilfe von Ultraschall in Wasser dispergiert und mit Laserlicht bestrahlt. An den Partikeln kommt es zur Beugung der Strahlen. Das dabei entstehende Beugungsbild ist auch von der Größe der Pulverteilchen anhängig. Durch mathematische Algorithmen kann eine Volumen- oder Partikelverteilung errechnet werden.

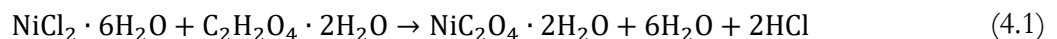
4.2.2 Aufbereitung der Werkstoffsysteme

In Vorversuchen wurden unterschiedliche Aufbereitungsarten durchgeführt. Das trockene und nasse Hochenergiemahlen (Mahldauer 1 h bei 300 Umdrehungen pro Minute) in einer Planetenkugelmühle erwies sich durch die unvermeidbaren Verunreinigungen in Form von Cu und Al durch Abrieb im Mahlsystem trotz gereinigter Zirkoniumdioxid-Mahlöpfe als ungeeignet. Diese Art von Verunreinigungen treten dadurch auf, dass diese Mahlöpfe im Vorfeld auch für andere Pulvermischungen Verwendung fanden. Aus Kostengründen konnte keine neue Mahlgarnitur, um Verunreinigungen für diese Versuche zu vermeiden, beschafft werden.

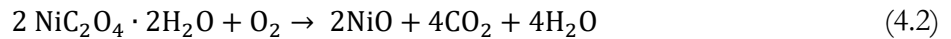
Eine alternative Aufbereitung der Werkstoffsysteme war das definierte trockene Vormischen in einem Turbula® Mischer mit den entsprechenden Metallgehalten von 1, 5, 10 und 20 vol.-%, um einen konstanten Ausgangszustand zu erreichen. Anschließend erfolgte die weitere Aufbereitung durch eine ultraschallgestützte Suspensionstechnologie zu einem homogenen Phasengemenge und derer Charakterisierung. Ein pressfähiges, homogenes Pulver wurde nach dem Trocknen und anschließender Siebgranulation durch ein Analysesieb mit einem Drahtabstand von 250 µm erreicht.

Für eine sehr feindisperse Verteilung des metallischen Additives im keramischen Pulver kann eine Herstellungsrouten genutzt werden die durch die Verwendung von Metallsalzen und Oxalsäure einen wasserunlöslichen Komplex bildet und dieser anschließend mit einer entsprechenden Wärmebehandlung zum reinen Metall reduziert wird. Im Folgenden wird dieser Prozess am Beispiel des Nickelsalzes (Nickelchloridhexahydrat) beschrieben. Diese Versuche wurden in enger Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme durchgeführt.

Nickelchloridhexahydrat kann in einer Lösung mit Hilfe von Oxalsäure als Nickeloxalatkomplex ausgefällt werden. Für die Versatzherstellung wurde Oxalsäure in destilliertem Wasser gelöst und mit dem keramischen Pulver ein Schlicker hergestellt. Um sicherzustellen, dass die Nickelionen vollständig an Oxalsäure gebunden werden, wurde mit einem Oxalsäureüberschuss von 35 % gearbeitet. Dem Schlicker wurde unter Rühren eine 2-molare Lösung Nickelchlorid-Hexahydrat zugegeben. Die Reaktion läuft nach Formel (4.1) ab.



Das Gemisch wurde 1h gerührt und anschließend mit Hilfe eines Vakuums filtriert. Das Filtrat wurde mehrfach mit destilliertem Wasser gespült, bei 120 °C getrocknet und abgesiebt (400 µm). Nickeloxalat wird durch einen Oxidations- und Reduktionsschritt in reines Ni überführt. Dies erfolgt über die thermische Zersetzung des Nickelkomplexes zum Oxid nach Formel (4.2) und der anschließenden Reduktion unter Wasserstoff nach Formel (4.3).



Die Oxidation erfolgte bei 450°C für 5h unter Luftatmosphäre und die Reduktion bei 700 °C und 4 h.

Ein weiterer Versuch sollte die Herstellung eines prozessfähigen Pressgranulates nachweisen. Dazu wurde durch die Sprühgranulation ein Granulat aus einer vordispersierten Mischung mit PSZ-ZrO₂ und 20 vol.-% Molybdän erzeugt. Mo wurde auch innerhalb der Granalien, trotz der Dichteunterschiede homogen verteilt. Dieses Pressgranulat fand für die Herstellung von Probekörpern keine Anwendung und zeigt ausschließlich die Machbarkeit von Verbundgranalien.

Eine Besonderheit stellt die Herstellung der metallischen Kurzfasern dar. Die Forderung nach einem Faserdurchmesser < 10 µm zeigte, dass Kurzfasern oder Drähte aus Ni und Nb nicht kommerziell erhältlich sind. Eine Ausnahme ist Mo, wobei der feinste beziehbare Draht einen Durchmesser von 8 µm hat. Jedoch steht der finanzielle Aufwand (100 g ca. 16.000 €) in keinem Verhältnis zum experimentellen Nutzen. Die Fa. Bekeart stellte endlose Edelstahlfasern (316L) bereit. Diese bestehen aus einem Faserstrang mit ca. 12000 Einzelfilamenten mit einem Durchmesser von 8 oder im anderen Fall 1,5 µm. Die große Herausforderung bestand in der Herstellung der gewünschten Kurzfaser aus der endlosen Edelstahlfaser. Technologisch unmöglich ist das Schneiden von einzelnen Fasersträngen mit einem Durchmesser von 8 µm und kleiner. Daher musste eine Aufbereitungstechnik erarbeitet werden, die eine Zerkleinerung überhaupt ermöglicht. Dies konnte durch eine Vorzerkleinerung in einer Schneidmühle (SM 100) und die finale Aufbereitung in einer Ultra-Zentrifugalmühle ZM 200 der Fa. Retsch in Kooperation mit dem Institut für Aufbereitungsmaschinen der Technischen Bergakademie Freiberg realisiert werden. Die Fasern wurde durch verschiedene Zwischenstufen mit entsprechenden Siebeinsätzen bis zur gewünschten Länge konfektioniert. Anschließend erfolgte die Charakterisierung der Kurzfasern.

4.2.3 Konsolidierung

Das Sintern der reinen Keramik und Keramikverbundwerkstoffe erfolgte nach entsprechenden Vorversuchen und anschließender Charakterisierung durch Spark-Plasma-Sintern (SPS) sowie konventionelles Heißpressen.

Für die Herstellung der SPS Proben wurden Matrizen und Stempel aus Grafit mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet. Der direkte Kontakt zwischen der Pulvermischung und dem Stempel musste nur bei Proben mit Edelstahl als Verstärkungsphase unterbunden werden, da sonst Kohlenstoff in das Sintergut eindiffundiert. Dies wurde durch die Verwendung von Wolfram- oder Molybdänfolie realisiert. Während des Prozesses wurde die Temperatur ab 400 °C durch ein Pyrometer geregelt. Der gesamte Prozess des Aufheizens, Sinterns und Abkühlens lief unter

Vakuum ab. Die Aufheizgeschwindigkeit lag bei 100 K/min bis 1350 °C, eine Haltezeit von 5 min mit einer anschließenden Abkühlrate von 50 K/min. Die Proben wurden mit einem Pressdruck von 50 MPa verpresst. Nach der Haltezeit wurde der Pressdruck linear reduziert. Insgesamt betrug die Prozesszeit ohne das vorherige Evakuieren ca. 55 min.

Aufgrund des breiten Versuchsspektrums wurde als effizientes technisches Verfahren auch das Heißpressen genutzt. Dies ermöglichte die Durchführung von Mehrfachpressungen der Proben (Ø 20 mm Ronden und 50 x 50 mm Platten). Die schematische Darstellung zeigt Bild 18.

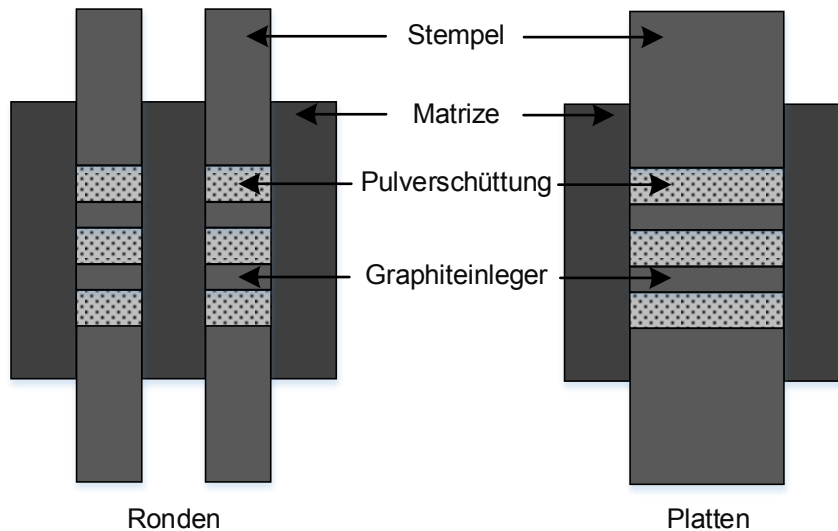


Bild 18: Schematische Darstellung des Mehrfachpressens von Ronden und Platten im Heißpresswerkzeug

Das Heißpressen erfolgte angelehnt an die SPS-Parameter wie folgt: Aufheizgeschwindigkeit mit 10 K/min bis 1350 °C und anschließende Haltezeit von 1 h, gefolgt von einer Abkühlung mit 5 K/min bis 100 °C und anschließender freien Abkühlung. Der Pressdruck unter der Vakuumatmosphäre betrug ebenfalls 50 MPa. Die Prozesszeit beläuft sich auf ca. 8 h.

4.2.4 Diffraktometrie

Das Diffraktometer der Fa. Siemens (D5000; Co-K α Strahlung, $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$) wurde für Übersichtsaufnahmen genutzt. Eine wesentlich höhere Auflösung konnte mit dem Diffraktometer der Fa. Bruker (D8 Advance, $\lambda = 1,78 \text{ \AA}$) erreicht werden. Analysiert wurden die Ausgangspulver und die Verbundwerkstoffe nach der Aufbereitung sowie dem Konsolidieren. Ebenfalls wurde die Phasenumwandlung des Zirkoniumdioxids geprüft.

Die Übersichtsmessungen stellen den Winkelbereich von 16 ° bis 100 ° 2θ dar. Dabei wurden Winkelschritte von 0,009 ° mit einer jeweiligen Messzeit von 0,5 s gewählt.

Die winkelspezifischen Untersuchungen zur spannungsinduzierten Phasenumwandlung erfolgten mit folgenden Parametern: der Winkelbereich betrug 25 ° bis 36 °, mit Winkelschritten von 0,009 ° und einer Messzeit pro Winkel von 20 s.

Die Zuordnung der Peaks wurde mit Hilfe der Datenbank von BRUKER Diffrac.Eva V3.1 durchgeführt.

4.2.5 Dichtebestimmung

Die theoretische Dichte der Verbundwerkstoffe wurde durch die entsprechenden Volumengehalte und Reindichten (Tabelle 7) nach Gleichung (4.4) berechnet.

$$\rho_{\text{theoretisch}} = \rho_A \cdot \frac{\text{vol.} - \%_A}{100} + \rho_B \cdot \frac{\text{vol.} - \%_B}{100} \quad (4.4)$$

Die Messung der Dichte wurde nach dem archimedischen Prinzip (DIN ISO 3369 [87]), mit Hilfe der Präzisionswaage XP204 der Fa. Mettler, durchgeführt. Der Probekörper wurde zuerst an Luft gewogen. Anschließend folgte die Evakuierung der Probe in destilliertem Wasser und die Messung des Gewichtes der Probe. Nach dem Trocknen der Probe wurde diese erneut gewogen. Die Berechnung der Dichte des Probekörpers erfolgte durch folgende Gleichung:

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_1}{m_2} \quad (4.5)$$

mit ρ_1 , der Dichte der Flüssigkeit sowie m_1 dem Gewicht des Prüfkörpers an Luft und m_2 dem Gewicht der vom Prüfkörper verdrängten Flüssigkeit, ermittelt durch Subtraktion des scheinbaren Gewichtes des Probekörpers in der Flüssigkeit vom Gewicht des Probekörpers in Luft.

Die Dichte der Flüssigkeit ist temperaturabhängig und vorgegebenen [87]. Der Fehler des ermittelten Dichtewertes liegt bei dem angewendeten Messverfahren bei $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$.

4.2.6 Mikroskopie

Für die Auswertung der Pulvereigenschaften und gesinterten Proben wurden diese in Epoxidharz bzw. Al_2O_3 -Epoxydharzmischung eingebettet und danach mit diamantgebundenen Schleifscheiben geschliffen. Für die Politur wurde eine Diamantsuspension, für die Feinpolitur eine Oxidpolitur genutzt. Für die Aufnahmen standen ein Auflichtmikroskop der Marke Reichert MEF 4A, ein Stereomikroskop LEICA MZ7.5, sowie ein konfokales Lasermikroskop OLS4100 der Fa. Olympus zur Verfügung.

4.2.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die Ausgangs- und aufbereiteten Pulver wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie hinsichtlich ihrer Form und Größe charakterisiert (Evo 50 der Firma Zeiss). Die Schliffuntersuchungen sowie die Fraktografie der Biegebruchstäbe fanden an einem hochauflösenden Niederspannungs-Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode Zeiss DSM 982 Gemini (FESEM) statt.

4.2.8 Resonanzfrequenz und Dämpfungsanalyse (RFDA)

Die Resonanzfrequenz und Dämpfungsanalyse (RFDA) ist eine zerstörungsfreie Testmethode, um die Resonanzfrequenzen und die Dämpfung dieser Resonanzfrequenzen eines Probekörpers zu bestimmen. Die Resonanzfrequenzen einer Probe sind von ihren elastischen Eigenschaften (E- und Schubmodul), Dichte und Geometrie abhängig. Daher kann aus der Geometrie der Probe und deren Dichte der E-Modul bzw. Schubmodul aus der Resonanzfrequenz berechnet werden. Eine wesentliche Voraussetzung ist die eindeutige Zuordnung von Biege- oder Torsionsschwingung. Die Anregung der Probe zur Schwingung in einer Kombination ihrer Resonanzfrequenzen erfolgt durch einen kurzen Schlag an einer geeigneten Stelle. Die Schwingung der Probe wird über den emittierten Schall detektiert, der mit einem zeitlich hochauflösenden Mikrofon aufgenommen und nach einer Verstärkung analysiert wird. Dabei wird das aufgenommene Signal mittels Fourier-Transformation in ein FFT-Spektrum überführt, das bei geeigneter Probengeometrie und geeigneter Lagerung nur sehr wenige, idealerweise nur eine, Frequenzen enthält. Aus dieser Frequenz wird dann die elastische Konstante bestimmt, die der Schwingungsanregung entspricht [88].

Zur Bestimmung des E-Moduls wird bei quaderförmigen Proben die Biegeschwingung genutzt. Um möglichst nur die 1. Mode der Biegeschwingung anzuregen, wurde die Probe an den Schwingungsknoten dieser Schwingungsmode auf dünnen parallelen Drähten gelagert. Die Anregung und die Positionierung des Mikrofons erfolgt an jeweils einem der Schwingungsbauche. Das Schema stellt Bild 19 dar.

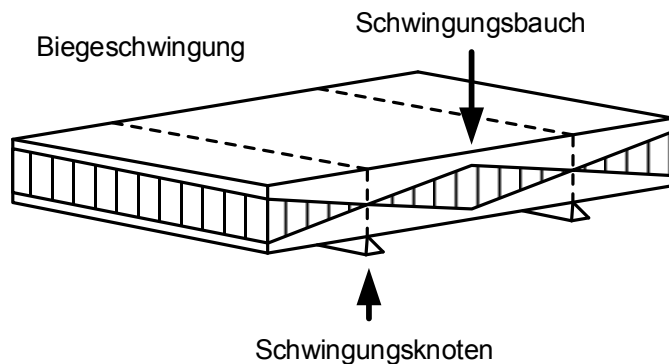


Bild 19: Lagerung quaderförmiger Proben zur Bestimmung des E-Moduls

4.2.9 Elektrische Leitfähigkeit

4.2.9.1 Elektrischer Widerstand und Leitfähigkeit in partikelverstärkten Verbunden

Der elektrische Widerstand eines Verbundwerkstoffes mit einer isolierenden Matrix und eingebetteten leitfähigen Partikeln lässt sich durch folgende Gleichung vorhersagen [89]:

$$\omega_c = \omega_p V_p + \omega_m V_m \quad (4.6)$$

Falls die dispersen Partikel durch eine Erhöhung des Volumengehaltes zu einer kontinuierlichen Phase werden, ändert sich der Widerstand wie folgt:

$$\frac{1}{\omega_c} = \frac{V_p}{\omega_c} + \frac{V_m}{\omega_m} \quad (4.7)$$

V ist der Volumengehalt, ω der Widerstand und die Indizes c, p und m bezeichnen die Eigenschaften jeweils für die Matrix (m), die Partikel (p) und den Verbundwerkstoff (c).

4.2.9.2. Messprinzip

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit gibt Aufschluss darüber, ab welchem Volumengehalt Partikel oder Fasern ein Perkulationsgefüge im Verbundwerkstoff ausbilden und dadurch der Verbundwerkstoff elektrisch leitfähig wird. Die Messungen werden über eine Vier-Punkt-Methode durchgeführt. Das Prinzip basiert auf vier Messspitzen in einer Reihe, die auf die Oberfläche der Probe gebracht werden. In den beiden äußeren Spitzen fließt ein bekannter Strom. Mit den beiden inneren Messspitzen wird der Potenzialunterschied als elektrische Spannung zwischen den Spitzen stromlos detektiert. Dieses Verfahren ist relativ unabhängig vom Übergangswiderstand zwischen den Messspitzen und der Probenoberfläche.

4.2.10 Härte

Die Härte ist definiert als Widerstand eines Materials gegenüber plastischer Verformung durch einen eindringenden Körper. Bei Metallen ermöglicht die Bildung und Bewegung von Versetzungen plastische Deformationen. Bei Keramiken hingegen ist die erforderliche Energie sehr groß, dadurch zeichnen sich diese durch eine hohe Härte aus.

Das Prinzip, die Härte eines Materials zu bestimmen, ist, die Kraft zu messen, die ein Prüfkörper (Indenter) benötigt, um einen bleibenden Eindruck zu hinterlassen. Für sehr harte Werkstoffe, wie Keramiken, kommen vorzugsweise Diamantpyramiden als Eindringkörper zum Einsatz. Die Härte kann durch verschiedene Methoden bestimmt werden. Für Keramiken eignet sich die Methode nach Vickers. Es gibt jedoch für technische Keramiken nur wenige Normen. Daher werden oft die Normen zur Härtebestimmung von Metallen genutzt.

Vickershärte

Nach dem Aufbringen einer definierten Kraft auf den Eindringkörper werden anschließend die Diagonalen des bleibenden Eindrucks ausgemessen und ergeben zusammen mit der Prüfkraft die Vickershärte HV. Bei dieser Methode treten neben elastischen und plastischen Verformungen auch Brucherscheinungen auf, die teils in die Tiefe und teils in Verlängerung der Eindrucksdiagonalen reichen. Genutzt wird bei der Vickers-Härteprüfung eine Diamantpyramide mit einem Winkel von

136°. Es gibt drei Prüfkraftbereiche, für die Vickershärte. Die Makro/ Vickershärteprüfung (Prüfkraft über 49,03 N), Vickers-Kleinkrafthärteprüfung (Prüfkraft zwischen 49,03 und 1,961 N) und die Vickers-Mikrohärteprüfung (Prüfkraft unterhalb von 1,961 und minimal 0,09807 N) [90].

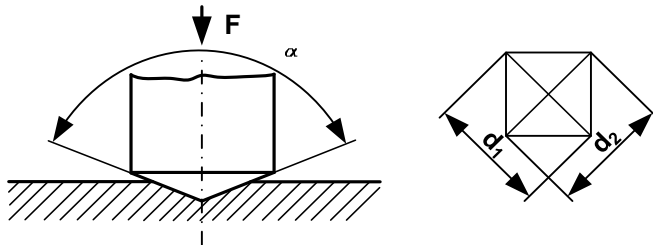


Bild 20: Prüfprinzip Vickers HV [90]

Für das in Bild 20 dargestellte Prüfprinzip kann die Härte nach folgender Formel berechnet werden:

$$HV = 0,102 \cdot \frac{2 \cdot F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0,189 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (4.8)$$

Hierbei stellt F die Prüfkraft in N und d das arithmetische Mittel der Diagonalen des Eindrucks dar [90].

4.2.11 Bruchzähigkeitsbestimmung durch Härteeindrücke

Die Bestimmung der Bruchzähigkeit durch einen Härteeindruck geht auf Palmqvist 1957 zurück. Er war der Erste, der radiale Oberflächenrisse nach dem Eindringen eines Indenters in sprödem Material beobachtete und einen Zusammenhang zur Bruchzähigkeit fand. Seine Arbeiten und Untersuchungen betrafen das WC-Co System. Seit diesem Zeitpunkt erarbeiteten verschiedene Autoren Modelle, um aus dem Rissverhalten bei der Härtemessung die Bruchzähigkeit vorherzusagen.

Die Modelle zur Bestimmung der Bruchzähigkeit können generell in zwei verschiedene Arten unterteilt werden. Diese zwei Arten unterschieden sich im Rissverhalten nach dem Eindringversuch. Es gibt den radialen Palmqvist Riss und den radialen medialen Riss (halfpenny). Beide Risstypen zeigt Bild 21. Die Charakteristik des Palmqvist Risses sind vier halb-elliptisch geformte Risse, die von den Ecken des Eindrucks ausgehen. Der Median Riss besteht aus zwei "halfpenny" Rissen, die senkrecht zur Eindruckoberfläche verlaufen. In einigen Materialien kann auch ein lastabhängiger Wechsel des Risstyps auftreten. Dies konnte Matsumoto et al. [91] beobachten. Geringe Prüfkraft bei der Vickers-Härteprüfung führen zu Palmqvist Rissen. Werden die Prüfkraft erhöht, ändert sich der Risstyp zum Median-Riss.

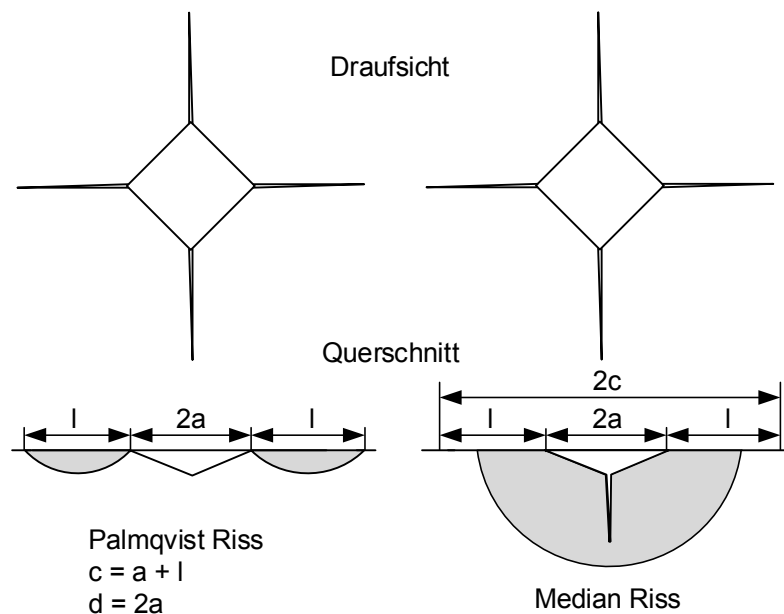


Bild 21: Risstypen der Indentermethode zur Bruchzähigkeitsbestimmung

Materialien mit geringer Bruchzähigkeit zeigen eher ein Median-Riss Verhalten [92, 93], wohingegen bei Werkstoffen mit hoher Bruchzähigkeit, wie z. B. WC-Co, eher der Palmqvist-Typ ausgeprägt ist [94].

Die einfachste Methode, um den Risstyp zu überprüfen, ist das schrittweise Polieren der Oberfläche. Durch den Abtrag kann verfolgt werden, wie die Risse verlaufen. Bild 22 stellt den Rissverlauf schematisch dar.

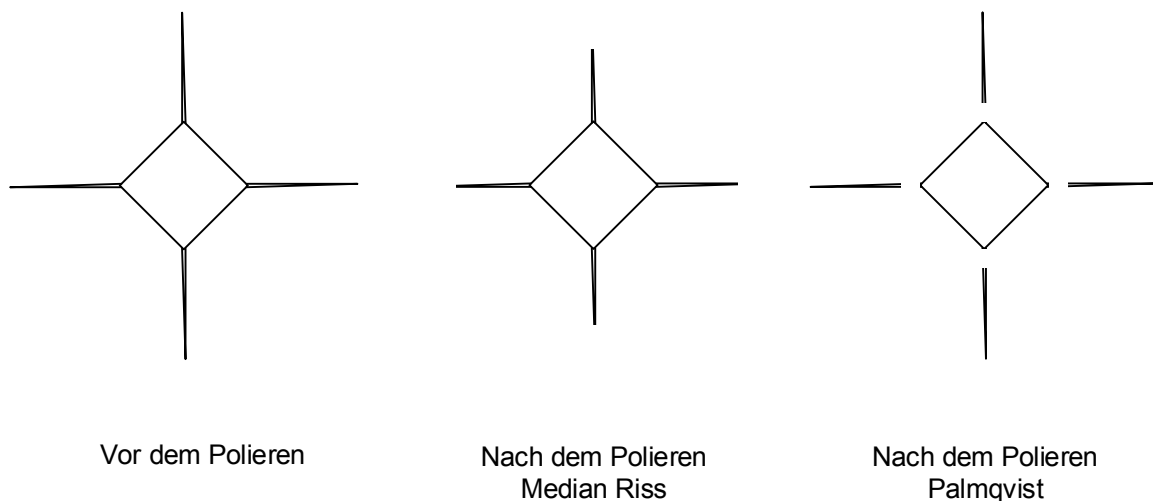


Bild 22: Risstypen vor und nach der Politur

Als Grundlage für die Berechnung der Bruchzähigkeit dient ein standardisiertes Verfahren nach ISO-14627:2012 [95]. Diese Norm beschreibt die Bestimmung der Bruchzähigkeit von Siliziumnitriden. In der Norm ist auch festgehalten, welche Risseformen nach der Rissinitiiierung durch den Indenter zugelassen sind. Für die Berechnung sind nur horizontale und vertikale Risse zugelassen, die eine Abweichung in ihrer Länge um 10 % nicht überschreiten. Weiterhin dürfen die

Risse nicht asymmetrisch verlaufen, keine Ausbrüche um den Eindruck auftreten oder der Riss sich aufspalten. Bild 23 verdeutlicht auszuschließende Rissverläufe.

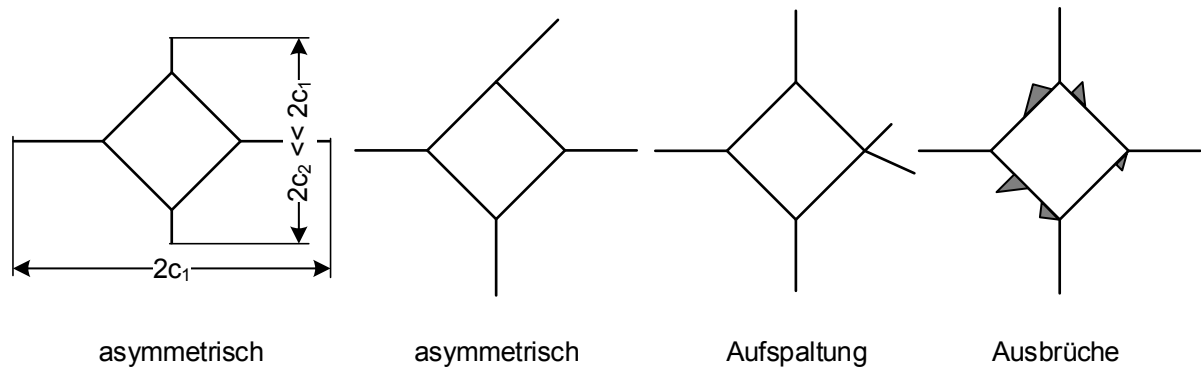


Bild 23: Nichtauswertbare Rissverläufe nach ISO 14627:2012 [95]

Für die Berechnungen der Bruchzähigkeit in dieser Arbeit wurden folgende in der Norm angegebene Gleichungen, basierend auf Niihara [96], verwendet:

$$HV = 0,001854 \frac{P}{(2a)^2} \quad (4.9)$$

$$K_{I,IFR} = 0,000978 \left(\frac{E}{HV} \right)^{0,4} \cdot \left(\frac{P}{c^{1,5}} \right) \quad (4.10)$$

mit HV = Vickershärte in GPa; P = Prüfkraft in N; a = Hälfte der Diagonalen des Eindruckes in mm und für die Bruchzähigkeit durch einen Härteeindruck ($K_{I, IFR}$) ist E = E-Modul in GPa; P = Prüfkraft in N und c halbe Risslänge in mm.

Bei der Bestimmung der Bruchzähigkeit ist ebenfalls die Kenntnis des Elastizitätsmoduls notwendig. Eine klassische Bestimmung durch den Anstieg der Hookesche Gerade aus dem Zugversuch ist bei spröden Werkstoffen nicht möglich. Eine Alternative ist die zerstörungsfreie Ermittlung der elastischen Kennwerte mit dem Ultraschall-Impuls-Echo-Verfahren. Bei diesem Prüfverfahren werden die Geschwindigkeit der Longitudinalwellen (c_L) und Transversalwellen (c_T) bestimmt. Für die entsprechenden Formeln und Berechnung wird an dieser Stelle auf die Arbeit von Bergner verwiesen [97]. Die Bestimmung der Materialkennwerte wird hingegen bei mehrphasigen Werkstoffen sehr schwierig, da keine realen Rückwandechos mehr auftreten. Die Rückechos werden bereits an einer anderen Phase im Verbundwerkstoff reflektiert. Dies verfälscht demzufolge die elastischen Materialkennwerte zu geringeren Werten.

Es kann außerdem die Berechnung des Elastizitätsmoduls der Verbundwerkstoffe erfolgen. Als Grundlage für die Berechnung dienen zum einen die Mischungsregel (Rule of Mixture), Gleichung (4.11), und zum andern das shear-lag-Modell, Gleichung (4.12) und (4.13).

$$E_{ROM} = f_R E_R + (1 - f_R) E_M \quad (4.11)$$

$$E_{shear\ lag} = f_R E_R \left(1 - \frac{\tanh(ns)}{ns} \right) + (1 - f_R) E_M \quad (4.12)$$

mit

$$n = \sqrt{\frac{2E_M}{E_R(1 - f_R) \ln\left(\frac{1}{f_R}\right)}} \quad (4.13)$$

Das shear-lag-Model wurde speziell für diskontinuierliche Faserverbundwerkstoffe entwickelt [98, 99]. Der Vorteil dieses Modelles liegt in der Einfachheit und Berücksichtigung der Geometrie, sowie des Gehaltes der Verstärkungsphase. Somit wird ein Vergleich zwischen partikel- und faser-verstärkten Keramikverbundwerkstoffen ermöglicht. Der Vergleich beider Modelle mit den gemessenen E-Moduln kann zeigen, ob eine Perkolation der metallischen Partikel (Annäherung shear-lag-Model) oder eine homogene Verteilung vorliegen (Annäherung an rule of mixture).

Messungen

Die Härtemessung und auch demzufolge die Rissinitiiierung erfolgte mit dem Härteprüfgerät Emco test M4U-250. Dabei wurde eine Prüfkraft von 196,1 N genutzt. Die Ergebnisse entsprechen nach DIN EN 843-4 [90] der Bezeichnung HV 20. Die Diagonalen des Eindrucks zur Bestimmung der Härtewerte wurden direkt am Gerät sowie als Kontrolle am konfokalen Lasermikroskop bestimmt. Die initiierten Risslängen wurden von den Ecken der Eindrücke bis zur Risspitze mit dem konfokalen Lasermikroskop bestimmt und anschließend pro Eindruck gemittelt. Die Berechnung der Bruchzähigkeit erfolgt vergleichend nach Formel (4.9) und (4.10) mit dem berechneten E-Modul nach der Mischungsregel sowie shear-lag-Model. Die berechneten Moduln sind in der folgenden Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Ergebnisse der berechneten E-Moduln nach ROM und shear-lag-Model

E-Modul		E-Modul nach ROM mit Metallgehalt [GPa]			
Material		1 vol.-%	5 vol.-%	10 vol.-%	20 vol.-%
3Y-PSZ	Nb	204	200	195	185
205 GPa	105 GPa				
3Y-PSZ	Ni	205	205	205	204
205 GPa	200 GPa				
3Y-PSZ	Mo	206	211	217	230
205 GPa	329 GPa				
3Y-PSZ	316L	205	204	203	201
205 GPa	185 GPa				
		E-Modul nach shear lag Modell [GPa]			
3Y-PSZ	316L-Faser	205	203	201	198
205 GPa	185 GPa				

Die Ergebnisse der berechneten Bruchzähigkeit dienen als Auswahlkriterium der Verbundwerkstoffsysteme für die weitere, aufwändigere Bestimmung der Bruchzähigkeit durch das SEVNB Verfahren.

4.2.12 Bestimmung der Bruchzähigkeit - SEVNB [Single-Edge-V-Notched Beam]

Die SEVNB Methode eignet sich zur genauen und zuverlässigen Bestimmung der Bruchzähigkeit. Die notwendige Kerbe wird zuerst grob gesägt. Um anschließend einen sehr feinen und spitzen Kerbgrund zu generieren, wird die Sägekerbe mit Rasierklingen und Diamantpaste nachgearbeitet. Dadurch kann ein Zustand eingestellt werden, bei dem sich diese spitze Kerbe wie ein scharfer Anriss verhält. Die kritische Bruchzähigkeit (K_{IC}) kann aus der ermittelten Bruchkraft (F) der gekerbten Probe und den geometrischen Abmessungen der Probe (b ; h) sowie den Maßen der Auflager (s_1 ; s_2) bestimmt werden (Gleichung (4.14); [80]).

$$K_{IC} = \frac{3 \cdot (s_1 - s_2) \cdot F \cdot \sqrt{a} \cdot \varepsilon}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (4.14)$$

Der verwendete Kalibrierungsfaktor ε ist in Gleichung (4.15) dargestellt:

$$\varepsilon = 1,99 - 2,47 \left(\frac{a}{h}\right) + 12,97 \left(\frac{a}{h}\right)^2 - 23,17 \left(\frac{a}{h}\right)^3 + 24,8 \left(\frac{a}{h}\right)^4 \quad (4.15)$$

Den schematischen Versuchsaufbau zeigt Bild 24.

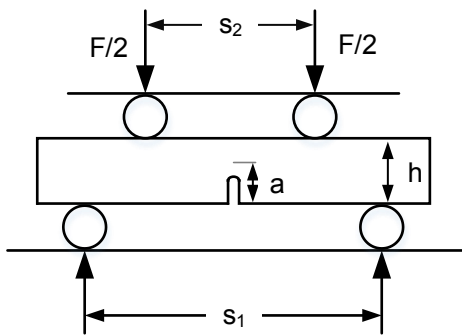


Bild 24: Schematische Darstellung des SEVNB-Versuchsaufbaus

Die ermittelte Bruchzähigkeit ist unabhängig vom Kerbradius, sobald dieser kleiner oder gleich dem mittleren Korndurchmesser ist.

Die Bestimmung der Bruchzähigkeit an Proben mit ausgewählten Materialzusammensetzungen wurde am Fraunhofer IKTS durchgeführt.

Als Proben für den 4-Punkt-Biegung-SEVNB-Versuch fanden die bereits hergestellten Biegebruchstäbe Verwendung. Diese Stäbe wurden zusätzlich in zwei Schritten gekerbt. Das Vorkerben erfolgte in der Finishwerkstatt mit einem Kerbradius von 0,2 mm, das Nachkerben an der Kerbsäge KS1 mit Rasierklingen und 6 μ m Diamantsuspension. Als Prüfmaschine wurde eine Instron mit einer Kraftmessdose von 1 kN eingesetzt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug

0,05 mm/min bei einem Auflagerabstand von 20 und 40 mm. Die Ermittlung der Bruchzähigkeit erfolgte aus der Geometrie der Probe sowie dem Anriss a nach Gleichung (4.14).

4.2.13 Biegebruchfestigkeit

Zur Bestimmung der Festigkeit von keramischen Werkstoffen werden Biegeversuche durchgeführt. Der Standardversuch ist genormt nach DIN EN 843-1 [100]. Die Anforderungen an eine Probe sind sehr hoch. Neben der geschliffenen Oberfläche müssen alle Seiten Planparallelität aufweisen und die seitlichen Kanten angefast sein. Die Versuchsgeschwindigkeit muss so gewählt werden, dass kein unterkritisches Risswachstum stattfinden kann und somit das Messergebnis nicht verfälscht wird. Dies bedeutet, dass der Bruch innerhalb von 10 Sekunden eintreten sollte. Den Versuchsaufbau für den 4-Punkt-Biegeversuche sowie die Spanungsverteilungen zeigt Bild 25.

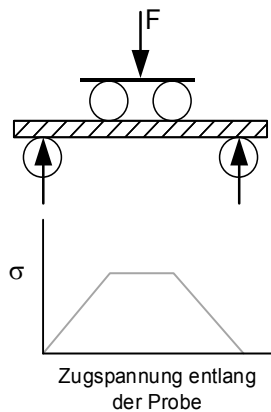


Bild 25: Prüfanordnung und Spannungsverlauf im 4-Punkt-Biegeversuch

Die Festigkeit ergibt sich aus der maximalen Spannung auf der Zugseite beim Bruch der Probe:

$$\sigma = \frac{M}{W} = \frac{3Fd}{2bh^2} \quad (4.16)$$

mit M Biegemoment; W axiales Widerstandsmoment; F Bruchkraft; d der Mittelwert der Abstände zwischen den Achsen der inneren und äußeren Auflagerrollen; b Probenbreite; h Probenhöhe.

Der Vorteil beim 4-Punkt-Biegeversuch ist die Wirkung der Nennspannung (Randfaserspannung) auf die Fläche zwischen den inneren Auflagerrollen.

Messung

Die Ermittlung der Biegebruchfestigkeit erfolgte am Fraunhofer IKTS durch den 4-Punkt-Biegeversuch. Die Biegebruchstäbe wurden mechanisch aus heißgepressten Platten (50x50x6 mm) herausgetrennt und auf die finalen Abmessungen 3x4x50 mm geschliffen. Anschließend erfolgte das Fasen an den Längsseiten der Stäbe. Als Prüfgerät kam das RT von der Fa. Instron zum Einsatz. Der Auflageabstand wurde mit 40 mm auf der Unterseite und 20 mm auf der Oberseite eingestellt. Die Prüfgeschwindigkeit bei der weggesteuerten Versuchsdurchführung betrug 0,05 mm/min.

5 Teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid: Herstellung, Charakterisierung und Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften des Ausgangsmaterials für die keramische Matrix der Verbundwerkstoffe umfassend beschrieben. Dies ist notwendig, um die Effekte und den Einfluss der metallischen Verstärkung einordnen, verstehen und erläutern zu können.

5.1 Ausgangspulver

Die keramische Matrix wurde in Form eines Pressgranulates von der Firma Tosoh bezogen. Es handelt sich hierbei um feine Granalien. Diese werden vorrangig zum industriellen Pressen eingesetzt und durch die Sprühtrocknung einer Suspension hergestellt. Durch den Herstellungsprozess entstehen geometrisch geformte, runde Agglomerate aus Primärpartikeln. Charakteristisch für dieses Pulver sind runde Formen. Dies ermöglicht die Fließfähigkeit und ist ein sehr großer Vorteil für das Füllen von Kavitäten beim Pressen. Die Pulvermorphologie zeigt Bild 26.

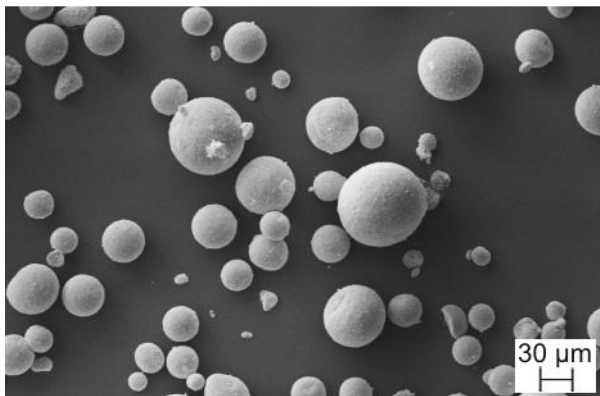


Bild 26: REM-Aufnahme des keramischen Ausgangspulver TZ-3Y-E der Fa. Tosoh

TZ-3Y-E zeichnet sich durch sehr gute Sintereigenschaften bei niedriger Sintertemperatur von 1350 °C aus. Ebenfalls zeigt das Produkt eine hohe Alterungsbeständigkeit. Es handelt sich um ein teilstabilisiertes Zirkoniumoxid mit 3 mol % Yttriumoxid. Laut Herstellerspezifikation wird beim gesinterten Werkstoff eine Dichte von 6,05 g/cm³, Biegebruchfestigkeit von 1200 MPa und Härte von 1250 HV20 erreicht. Die spezifische Oberfläche wird mit ca. 16 m²/g angegeben. Die entsprechende Partikelgrößenverteilung der Granalien und der durch die Ultraschalldispersion erzeugten Primärpartikel sind in Bild 27 dargestellt.

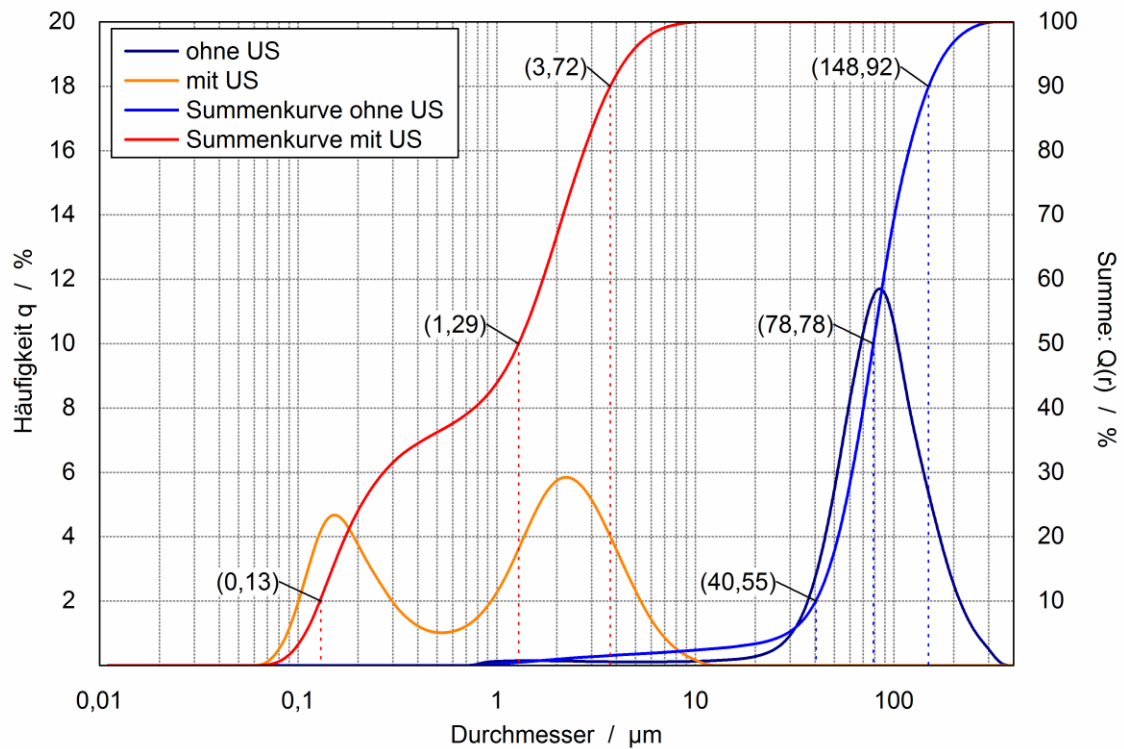


Bild 27: Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse des TZ-3Y-E. Ohne Ultraschall ist die Verteilung der Granalien zu erkennen, mit Ultraschall zeigt sich die Größe der Primärkristallite.

Die blauen Kurven zeigen die Größenverteilung der Granalien, da diese Messung ohne Ultraschall-dispergierung durchgeführt wurde. Die Messwerte stimmen mit den visuellen Ergebnissen der REM-Analysen überein. Durch das Dispergieren mittels Ultraschall zerfallen die Granalien in ihre Primärkristalle (rote Kurve). Aufgrund der Adhäsionskräfte zwischen den sub- μm bzw. nanometergroßen Primärpartikeln treten weiterhin Agglomerate auf. Dies zeigt die bimodale Verteilung (gelbe Kurve). Desweiteren kann davon ausgegangen werden, dass bei solch einer Partikelgrößenverteilung die untere Messgrenze für das Gerät erreicht ist, und nicht der gesamte Umfang der feinsten Partikel dargestellt werden kann.

Bild 28 zeigt in einer Übersicht das Diffraktogramm des Ausgangsgranulates und einer gesinterten Probe. Die monoklinen (m) und tetragonalen (t) Phasen sind gekennzeichnet. Die Phasen sind mit einer entsprechenden Auswertungssoftware bestimmt und wurden mit der Literatur verglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass in der gesinterten Probe ein extrem geringer Anteil der monoklinen Phase vorliegt.

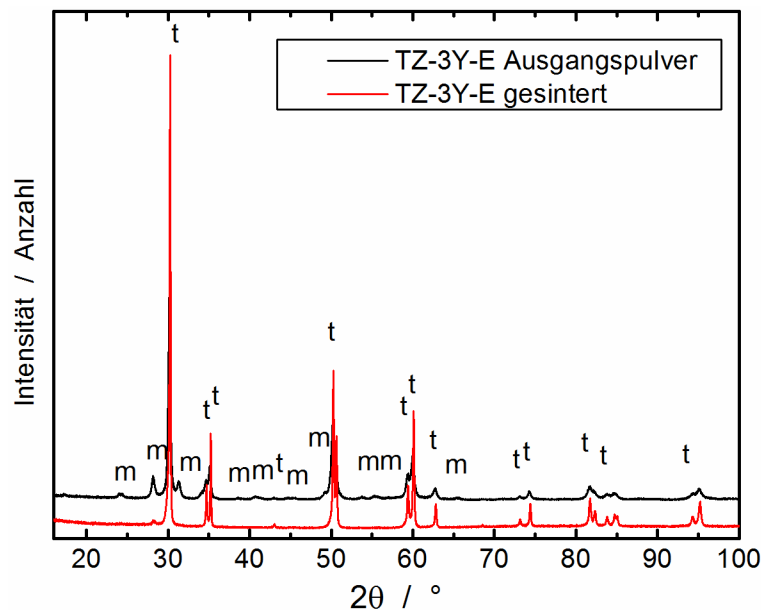


Bild 28: Diffraktogramm des keramischen Ausgangspulvers und eines gesinterten Körpers (3Y-TZ-E)

5.2 Konsolidierung

Die Sinter Temperatur wurde den Herstellerangaben entnommen. Diese beträgt 1350 °C und wird als niedrigste Temperatur angegeben, bei der das Pulver noch eine vollständige Verdichtung aufweist. Dies ist wichtig, damit bei der Bewertung der Verstärkungseffekte durch Metalle in der keramischen Matrix die Porosität nicht berücksichtigt werden muss. Es wurde unter Vakuum gesintert um die Oxidation der Metalle zu vermeiden.

Für die Ermittlung des idealen Pressdruckes beim Spark Plasma Sintern wurden verschiedene Sinterregime durchgeführt. Die maximale Dichte wurde bei einem Pressdruck von 50 MPa erreicht. Dieser Pressdruck blieb über den gesamten Prozess konstant. Mit der gewählten Aufheizgeschwindigkeit von 100 K/min, einer Haltezeit von 5 min und einer Abkühlgeschwindigkeit von 50 K/min ergibt sich das in Bild 29 dargestellte Sinterregime. Die Prozesszeit beträgt bis zur vollständigen Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur ca. 60 min. Die Temperaturmessung beginnt durch die Verwendung eines Pyrometers erst bei ca. 400 °C.

Aufgrund des zu erwartenden großen Probenumfanges und der Vorgabe, das Sinterregime für alle Materialzusammensetzungen konstant zu halten, wurde das Sinterregime von der SPS hin zur Heißpresse (HP) adaptiert. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber dem direkten stromdurchfließenden Sintern zeigt das Heißpressen durch die externe Aufheizung der Matrize. Dies ermöglicht ein Mehrfachpressen, bei dem verschiedene Pulvergemische in eine Graphitmatrize gefüllt werden und durch entsprechende Graphitscheiben getrennt sind. Das angepasste Sinterregime zeigt Bild 30. Ein Nachteil ist die lange Prozesszeit von über 8 h. Die notwendige Zeit zum Evakuieren des Rezipienten wurde hier nicht berücksichtigt.

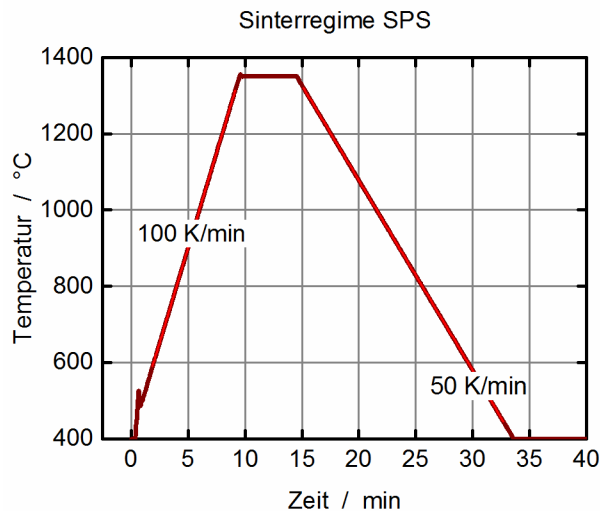


Bild 29: Zeit-Temperaturverlauf beim SPS

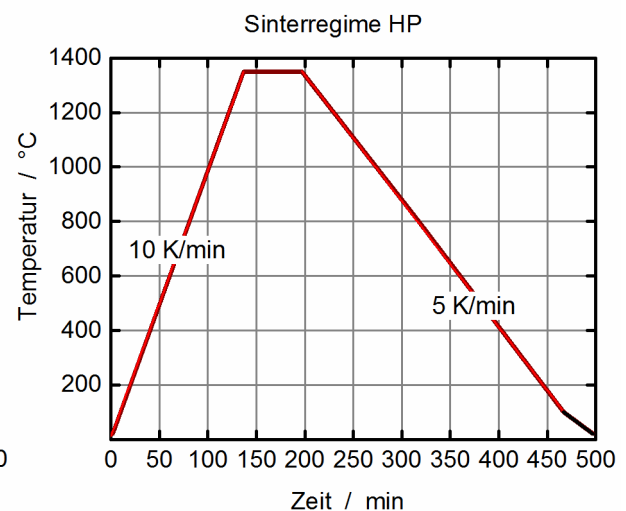


Bild 30: Zeit-Temperaturverlauf beim HP

Unabhängig vom gewählten Verfahren für die Konsolidierung konnten reproduzierbare Dichten erreicht werden die über 99 % der theoretischen Dichte liegen.

5.3 Gefüge

Das Gefüge des gesinterten 3Y-TZ-E zeigt Bild 31. Es sind wenige Poren in den Zwickeln der Körner zu erkennen. Die Linearanalyse der Korngröße anhand vorliegender Aufnahmen zeigt folgende Verteilung: $d_{10} = 82 \text{ nm}$; $d_{50} = 186 \text{ nm}$, $d_{90} = 322 \text{ nm}$.

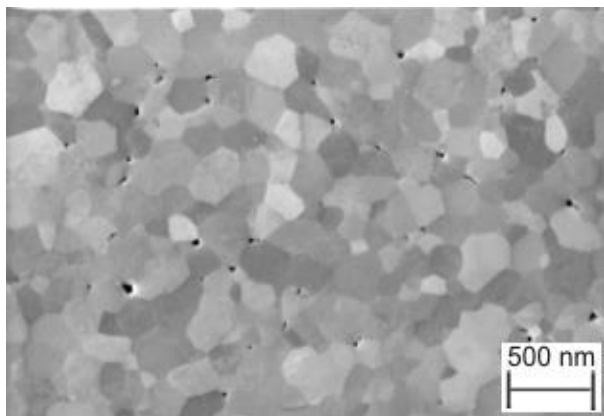


Bild 31: 3Y-TZ-E Gefügaufnahme (FESEM; SE-Modus)

Die spontane Umwandlung von der tetragonalen zur monoklinen Phase hängt von der Korngröße ab. Liegt die Korngröße über der kritischen Größe, tritt die Umwandlung spontan beim Abkühlen von der Sintertemperatur auf. Falls die Korngröße viel kleiner als der Schwellenwert ist, sind die Körner gegenüber einer Umwandlung resistent [101, 102].

Lange [17] fand in seinen Untersuchungen eine kritische Korngröße von $1 \text{ }\mu\text{m}$. Nach Watanabe [16] liegt diese für 3YPSZ bei $0,3 \text{ }\mu\text{m}$. In jedem Fall zeigt sich, dass die erreichten Korngrößen unterhalb dieses kritischen Wertes liegen. Somit tritt auch keine spontane Umwandlung beim

Abkühlen von der Herstellungstemperatur auf. Dies ist auch daran zu erkennen, dass nur ein extrem geringer Anteil monokliner Phase im Diffraktogramm auftritt (Bild 28).

Um die entsprechenden Verstärkungseffekte der Metalle separieren und charakterisieren zu können, muss der Beitrag der spannungsinduzierten Phasenumwandlung in die monokline Phase bekannt sein. Aus diesem Grund wurde eine Bruchfläche einer gesinterten Probe im XRD untersucht um den monoklinen Anteil zu bestimmen. Dieser konnte nicht nachgewiesen werden. Um messtechnische Ursachen auszuschließen, wurden zur Absicherung mechanisch zerkleinerte Bruchstücke einer gesinterten Probe untersucht. Im gleichen Messbereich konnten ebenfalls keine monoklinen Reflexe nachgewiesen werden. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Bild 32 dargestellt.

Weitere Untersuchungen befassten sich anschließend mit dem Einfluss der Korngröße auf die spannungsinduzierte Phasenumwandlung. Dazu wurden drei Proben unter unterschiedlichen Bedingungen getempert: zwei Proben jeweils 1 h unter Vakuum oder synthetischer Luft bei 1200 °C, die dritte Probe hingegen 1 h unter synthetischer Luft, bei 1300 °C. Die Wahl der unterschiedlichen Atmosphären sollte mögliche Ungleichgewichtszustände ausschließen, da die Oxidkeramik unter reduzierender Atmosphäre gesintert wurde. Die daraus entstehenden Ungleichgewichte in Bezug auf den Sauerstoffgehalt könnten einen Grund für die Behinderung der Umwandlung darstellen. Die höheren Tempertemperaturen bewirken ein Kornwachstum und würden somit die Phasenumwandlung ermöglichen.

Die Proben wurden nach dem Tempern mechanisch zerkleinert (unter 500 µm) und die Bruchstücke im Diffraktometer untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 33 gezeigt.

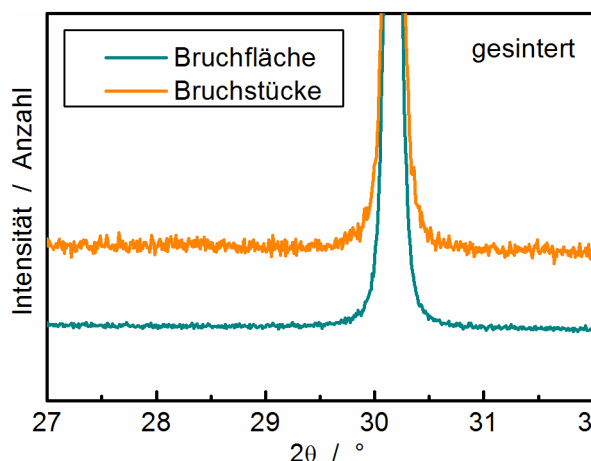


Bild 32: Diffraktogramme von 3Y-TZ-E Bruchfläche und Bruchstücken

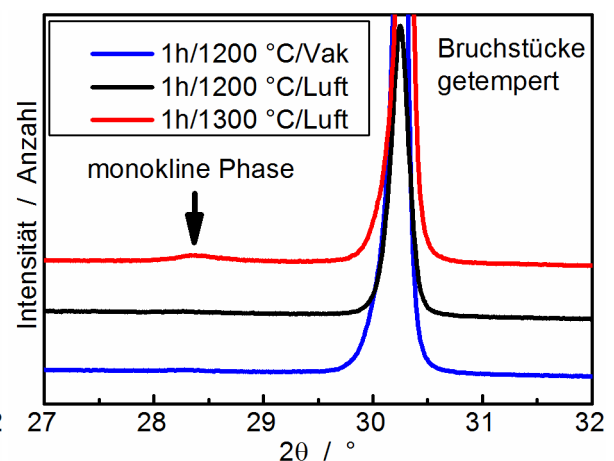


Bild 33: Diffraktogramme von getemperten Bruchstücken

Die spannungsinduzierte Phasenumwandlung tritt erst bei höherer Temperatur des Temperns (1 h synth. Luft / 1300 °C) auf. Der Grund kann hier im Kornwachstum gesehen werden. Beim Vergleich der entsprechenden Diffraktogramme der Proben die unter Luft getempert wurden, zeigt

sich eine Verringerung der Peakbreite. Dies deutet auf ein Kornwachstum während des Temperns bei höherer Temperatur hin. Bestätigt wurde dies auch durch eine exemplarische Rietveld Analyse. Die Ergebnisse zeigen, dass die zu erwartenden Effekte durch die metallische Verstärkung auf die mechanischen Eigenschaften nicht von der spannungsinduzierten Phasenumwandlung überlagert werden.

5.4 Mechanische Eigenschaften

5.4.1 Vickershärte und Bruchzähigkeit

Die Härteeindrücke wurden auf der polierten Oberfläche senkrecht und parallel zur Pressrichtung der Probe platziert. Danach erfolgte das Ausmessen der Diagonalen des Eindrucks, sowie der einzelnen initiierten Risslängen. Alle Werte wurden final gemittelt und die Standardabweichung berechnet. Die Härte und Bruchzähigkeit wurden nach dem Ansatz von Niihara mit den Gleichungen (4.9) und (4.10) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Ergebnisse der Härte- und Bruchzähigkeitsmessungen von TZ-3Y-E

Vickershärte		Bruchzähigkeit	
HV20	s_x	$K_{IC,IFR}$	s_x
[MPa \sqrt{m}]			
1306	15	4,8	0,1

Die geringen Standardabweichungen von $< 1,3 \%$ für die Vickershärte und Bruchzähigkeit weisen auf eine reproduzierbare und einheitliche Struktur der Proben hin, die ebenfalls unabhängig von der Pressrichtung ist. Die erreichte Härte entspricht den Herstellerangaben.

Die Bestimmung der Bruchzähigkeit beinhaltet einen subjektiven Fehler durch die nicht eindeutige Ermittlung der Rissenden beim Ausmessen. Dies ist eine subjektive Abschätzung und auch von der Auflösung des Mikroskops abhängig. Trotzdem ist die Methode aufgrund der simplen Versuchsdurchführung und der fast zerstörungsfreien Prüfung sehr gut geeignet, um die Werkstoffigenschaften vergleichend beurteilen zu können. Bei dem Vergleich der ermittelten Werte mit Literaturdaten zeigt sich, dass diese in der gleichen Größenordnung liegen. Nawa et al. erreichen z. B. durch Heißpressen bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 30 MPa eine Vickershärte von 1200 und eine Bruchzähigkeit von $4,0 \text{ MPa}\sqrt{m}$ [55]. Bild 34 zeigt eine typische Aufnahme des Laserbildes, es wurde durch das Konfokalmikroskop erzeugt und für die Bestimmung der Härte und Bruchzähigkeit von 3Y-TZ-E genutzt. Die vier identischen Risslängen zeigen, dass es sich um ein homogenes Material handelt.

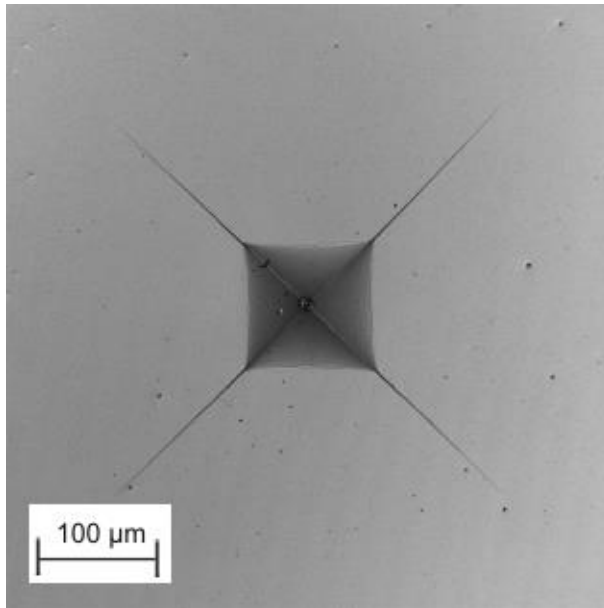


Bild 34: Mikroskopische Aufnahme des Härteeindrucks mit initiierten Rissen von 3Y-TZ-E

Um die Ergebnisse der Bruchzähigkeit zu verifizieren und den Vergleich mit einem standardisierten Verfahren zu ermöglichen, erfolgte an ausgewählten Werkstoffen die Bestimmung der Bruchzähigkeit durch die SEVNB Methode. Die Methode wurde, wie bereits in Kapitel 4.2.12 beschrieben, durchgeführt. Die ermittelte Bruchzähigkeit aus vier Proben beträgt $12,9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ mit einer Standardabweichung von $1,6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (12,4 %). Die relativ hohe Streuung ist für keramische Werkstoffe normal und findet in der Anzahl der Proben die entsprechende Berücksichtigung. Zhan et al. erreichten eine Bruchzähigkeit von $12,25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ mit dem 4-Punkt-Biegeversuch [103]. Der große Unterschied liegt hier darin, dass bereits ein scharfer Anriss durch die Bridge Methode eingebracht wurde und nicht wie in dieser Arbeit, die Proben gekerbt wurden.

Bei dem Vergleich der ermittelten und berechneten Bruchzähigkeit zeigt sich der große Nachteil, dass durch die Indenterversuche viel geringere Werte erreicht werden als bei der SEVNB-Methode. Für die Bestimmung der wahren Bauteileigenschaft ist die SEVNB-Methode vorzuziehen. Durch die Ermittlung mit Hilfe des Indenterversuches ist die Bruchzähigkeit auf eine lokale Stelle in der Probe beschränkt, die zusätzlich von Oberflächeneffekten beeinflusst werden können. Die Vorteile der Indentermethode bleiben jedoch weiterhin eine schnelle und kostengünstige Variante, Wechselwirkungen zwischen Matrix und Verstärkungsphase durch eine Erhöhung der lokal bestimmten Bruchzähigkeit nachzuweisen.

Aus der Bruchzähigkeit ergibt sich nach Gleichung (2.25) eine Bruchoberflächenenergie von 406 J/m^2 .

5.4.2 Biegebruchfestigkeit

Aus 3 Proben wurde die Biegebruchfestigkeit von 1210 MPa mit einer Standardabweichung von $6,3 \text{ MPa}$ (0,52 %) gemessen. Die erreichten Werte liegen im typischen Bereich für TZP Werkstoffe

[103]. Die Bruchflächen der Biegebruchstäbe zeigen ein sprödes Bruchbild. Es ist ein interkristalliner Spaltbruch zu erkennen, Bild 35.

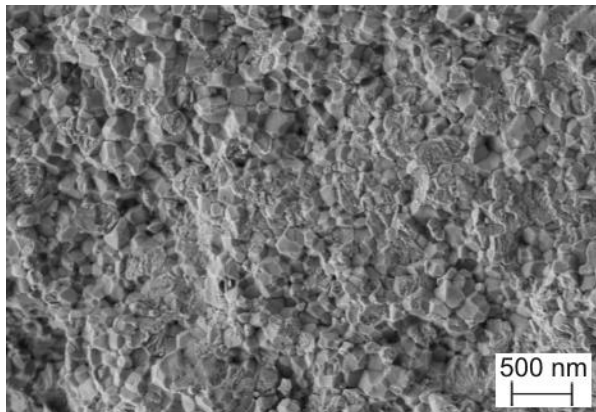


Bild 35: Interkristalliner Spaltbruch, 3Y-TZ-E

6 Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe: Herstellung, Charakterisierung und Eigenschaften

6.1 Zirkoniumdioxid/Niob Verbundwerkstoffe

6.1.1 Niob Ausgangsmaterial

Das Niob Pulver zeichnet sich durch unregelmäßige Pulveragglomerate aus. Diese Agglomerate und Metallpartikel liegen in einem Größenbereich unter 10 μm . Entsprechende Aufnahmen des Ausgangspulvers sind in Bild 36 und Bild 37 dargestellt.

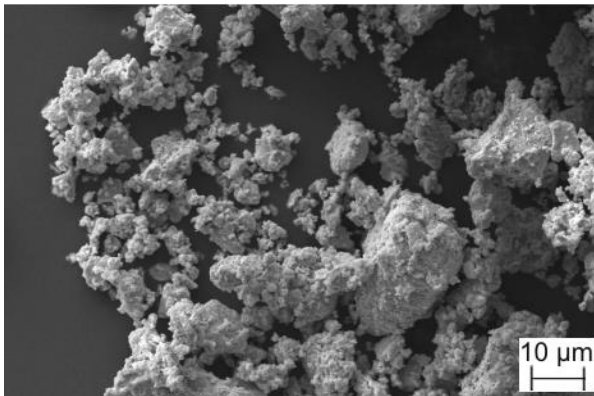


Bild 36: Nb-Ausgangspulver

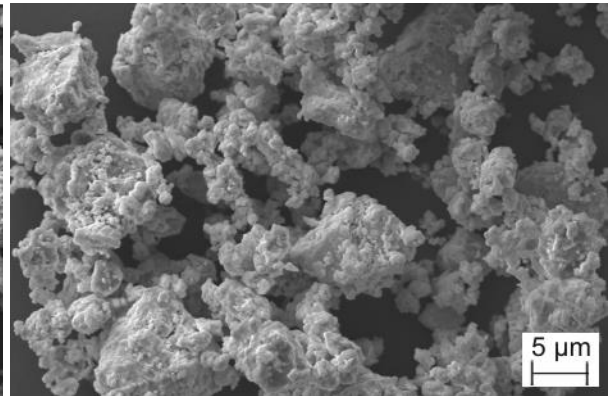


Bild 37: Nb-Ausgangspulver

Laut Hersteller haben die Pulverpartikel einen Durchmesser von ein bis fünf μm und eine Reinheit von 99,8 %. Das Diffraktogramm des Niob-Pulvers zeigt neben dem kubisch-raumzentrierten Niob auch Nioboxid Reflexe mit sehr geringer Intensität, siehe Bild 38.

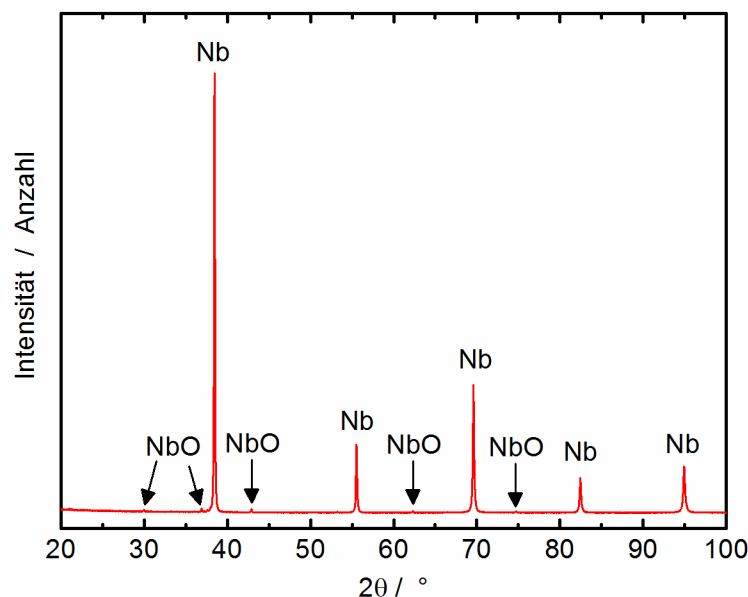


Bild 38: Diffraktogramm des Niob-Metallpulvers

6.1.2 Konsolidierung

Durch das Mehrfachpressen in der Heißpresse wurden Scheiben hergestellt. Diese haben eine Abmessung von \varnothing 20 mm x 6 mm. An diesen Proben wurden die Dichten bestimmt (Tabelle 10). Im Weiteren entstanden daraus die Proben für die Charakterisierung des Gefüges in Abhängigkeit von der Pressrichtung sowie Proben zur Phasenbestimmung durch die Diffraktometrie.

Tabelle 10: Dichten von TZ-3Y-E+Nb

	Nb-Gehalt in TZ-3Y-E			
	1 vol.-%	5 vol.-%	10 vol.-%	20 vol.-%
$\rho_{\text{theo.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	6,075	6,176	6,302	6,554
$\rho_{\text{gem.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	6,072	6,156	6,299	6,537
s_x	0	0,026	0,013	0,007
$\rho_{\text{rel.}} [\%]$	99,95	99,67	99,96	99,75

Die Tabelle zeigt für alle Dichtemessungen eine sehr geringe Standardabweichung. Die relativen Dichten liegen für jeden Nb-Gehalt deutlich über 99,5 % und sind demzufolge vollständig verdichtet.

Die Diffraktogramme der verschiedenen Verbundwerkstoffe in Abhängigkeit vom Nb-Gehalt sind in Bild 39 dargestellt.

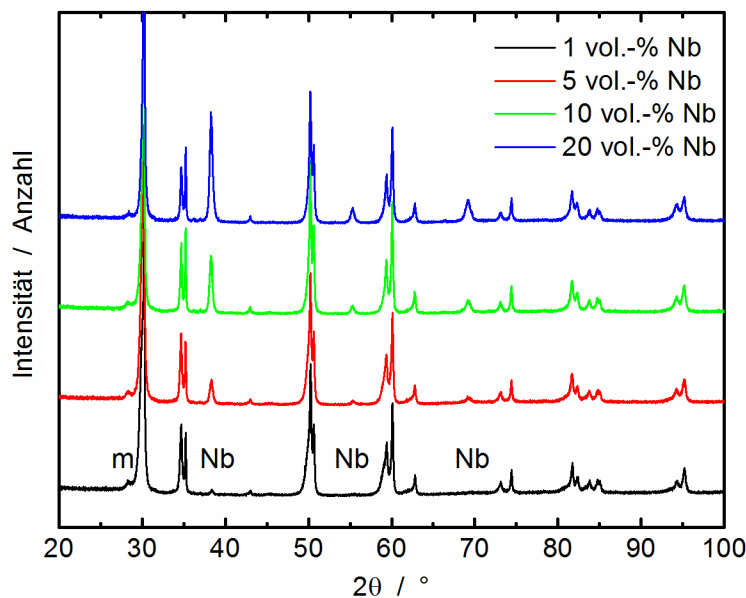


Bild 39: Diffraktogramme in Abhängigkeit vom Nb-Gehalt

Die Reflexe für monoklines ZrO_2 sowie das Nb sind im Diffraktogramm gekennzeichnet. Die nicht beschrifteten Reflexe entsprechen der tetragonalen Phase des ZrO_2 . Neben den Hauptphasen t- ZrO_2 und Nb wurden geringe Mengen von m- ZrO_2 detektiert.

Zu erkennen ist eine Erhöhung der Intensität der Nb-Reflexe mit steigendem Nb-Gehalt. NbO wurde nicht detektiert, das heißt eine massive Oxidation von Nb konnte unterbunden werden.

6.1.3 Gefüge

Die vollständige Verdichtung der unterschiedlichen Proben ist auch in den Gefügeaufnahmen zu erkennen. Im Folgenden werden stereomikroskopische Aufnahmen der Gefüge der Werkstoffe dargestellt, Bild 40 bis Bild 43.

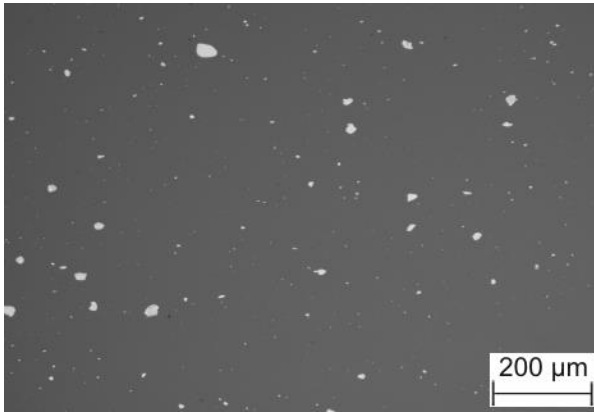


Bild 40: 1 vol.-% Nb parallel zur Pressrichtung

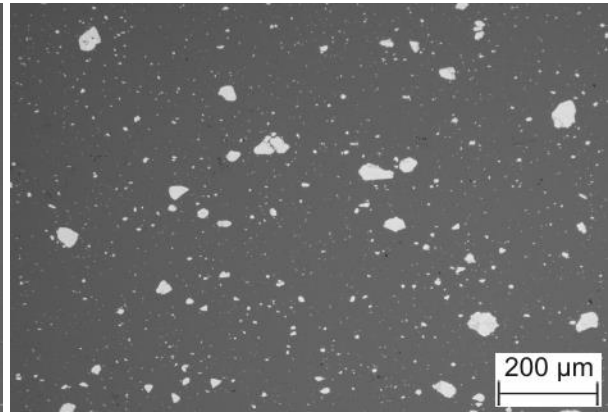


Bild 41: 5 vol.-% Nb parallel zur Pressrichtung

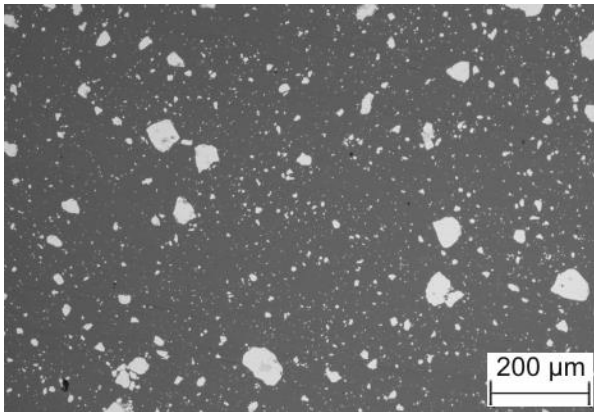


Bild 42: 10 vol.-% Nb senkrecht zur Pressrichtung

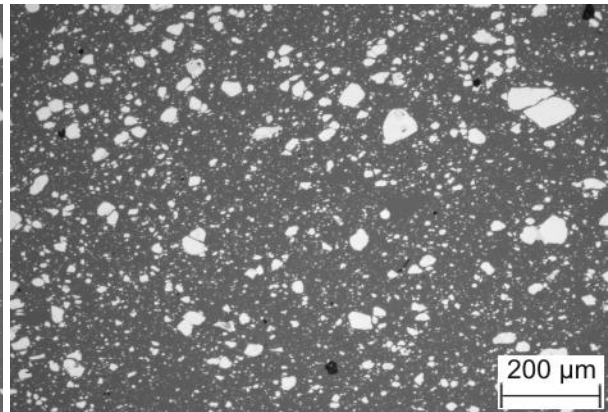


Bild 43: 20 vol.-% Nb parallel zur Pressrichtung

Die homogen verteilten Nb-Partikel im Gefüge zeigen, dass die Herstellungsrouten über die ultraschallgestützte Dispergierung, Trocknung und Siebgranulierung sowie Mehrfachheipressung geeignet ist. Deutlich erkennbar sind die unterschiedlichen Partikelgrößen des Niobs. Weiterhin ist kein Unterschied im Gefüge in Abhängigkeit von der Pressrichtung zu beobachten.

6.1.4 Mechanische Eigenschaften

6.1.4.1 Vickershärte und Bruchzähigkeit

Die Ergebnisse der Härtemessung, die berechneten E-Moduln und ermittelten Bruchzähigkeiten sind in Tabelle 11 dargestellt. Es wird deutlich, dass mit steigendem Nb-Gehalt die Härte abnimmt. Gleichzeitig nimmt die Streuung der Härtewerte zu. Der E-Modul sinkt ebenfalls mit steigendem

Nb-Gehalt von der hohen Steifigkeit des ZrO_2 hin zu der niedrigeren des Niobs. Die Bruchzähigkeit, bestimmt durch die Indentermethode, steigt an. Bei 1 vol.-% Nb ist die Streuung unwesentlich erhöht und steigt bei 5 bis 20 vol.-% auf höhere Werte durch die Heterogenität des Gefüges.

Tabelle 11: Ergebnisse der Härte- und Bruchzähigkeitsmessungen von TZ-3Y-E+Nb; ¹⁾ berechnet

TZ-3Y-E + Nb-Gehalt	Vickershärte		E-Modul ROM ¹⁾ [GPa]	Bruchzähigkeit	
	HV20	s _x		K _{IC,IFR} [MPa√m]	s _x
0 vol.-%	1306	15	-	4,8	0,1
1 vol.-%	1335	27	203	4,9	0,2
5 vol.-%	1245	38	196	5,9	1,2
10 vol.-%	1191	26	188	6,1	1,0
20 vol.-%	992	57	174	7,4	1,0

Bild 44 zeigt einen typischen Eindruck bei der Indentermethode zur Bestimmung der Bruchzähigkeit. Auffällig ist die geringe Wechselwirkung zwischen Riss und den Metallpartikeln. Trifft der Riss auf ein Nb-Partikel, so kann beobachtet werden, dass er entweder direkt durch das Nb-Partikel (Bild 45) oder entlang der Grenzfläche zwischen Matrix und Metallpartikel (Bild 46) läuft. Um diese Aussagen detaillierter zu bewerten, wurden die Risspitzen im FESEM untersucht.

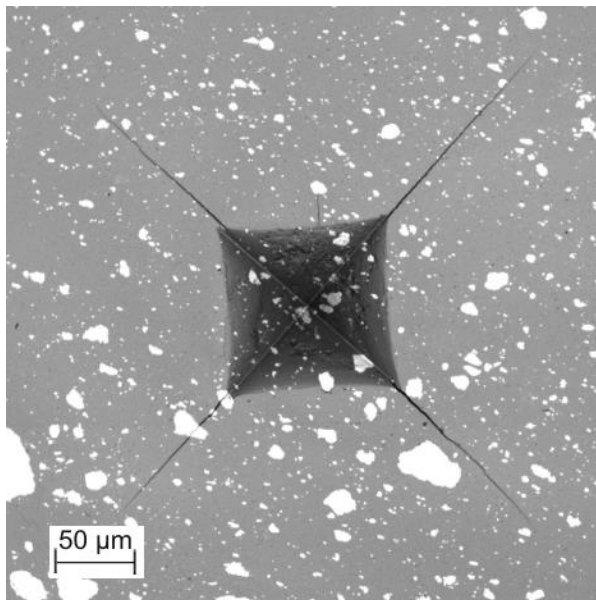


Bild 44: Vickers Härteeindruck zur Bruchzähigkeitsbestimmung, 3Y-TZ-E+ 10 vol.-% Nb

Trotz der geringen Wechselwirkungen zwischen dem voranschreitenden Riss und den Nb-Partikeln erhöht sich die Bruchzähigkeit mit steigendem Nb-Gehalt. Die Erhöhung der Bruchzähigkeit von 4,8 auf 7,4 MPa√m wurde im Vergleich zu den anderen untersuchten Verbundwerkstoffen als zu gering eingestuft und dadurch auf weitere Untersuchungen (Biegebruchfestigkeit, SEVNB-Test) verzichtet.

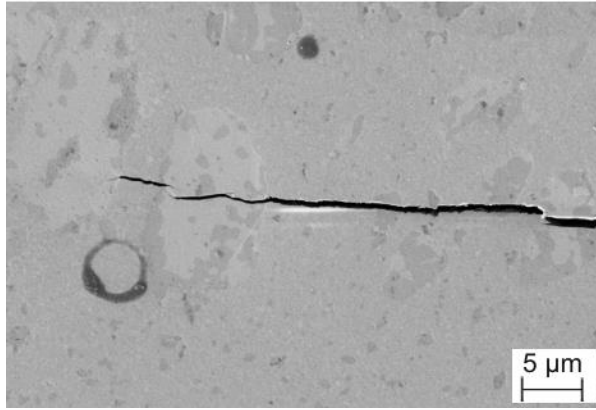


Bild 45: Riss durch Nb-Partikel und Grenzfläche (3Y-TZ-E+ 20 vol.-% Nb)

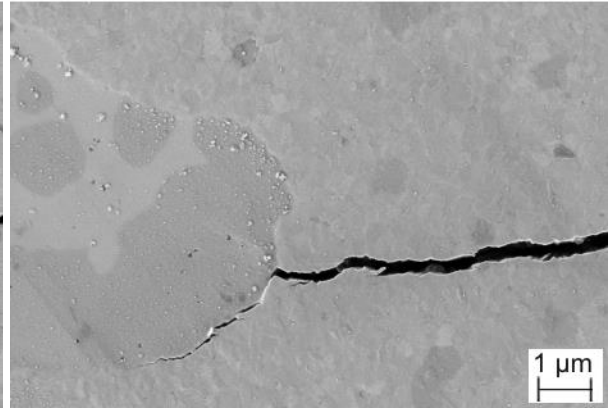


Bild 46: Risspitze in Grenzfläche zwischen Keramikmatrix und Nb-Partikel

6.1.5 Thermische Spannungen

Die nach den Gleichungen (2.21) bis (2.25) berechneten thermischen Spannungen in und um die Nb-Partikel sind in Tabelle 12 dargestellt. Folgende Werte wurden verwendet: E-Modul: 205 GPa (3Y-TZP); 103 GPa (Nb); CTE: $10,5 \cdot 10^{-6}$ K (3Y-TZP); $7,2 \cdot 10^{-6}$ K (Nb); Querkontraktion: 0,3 (3Y-TZP); 0,397 (Nb), ΔT : -1330 K. Der kritische Partikeldurchmesser wurde mit der bereits berechneten Oberflächenbruchenergie aus Kapitel 5.4.1 bestimmt.

Tabelle 12: Thermische Spannungen in 3Y-TZP+Nb

Nb-Gehalt in vol.-%	Spannungen im Partikel [MPa]	Spannungen in der Matrix radial [MPa]	tangential [MPa]	krit. Partikel- durchmesser [µm]
1	-840,4	-840,4	432,9	889,1
5	-806,8	-806,8	467,1	964,8
10	-764,7	-764,7	509,8	1074,0
20	-680,3	-680,3	595,3	1356,7

Die Ergebnisse zeigen ein typisches Bild für Verbundwerkstoffe bei dem der Ausdehnungskoeffizient der Matrix größer ist gegenüber dem der Partikel. Es treten im und radial um die Partikel Druckspannungen auf. Zugspannungen sind tangential um die Partikel vorhanden. Die berechneten Spannungen sind geringer als die gemessene Festigkeit der Matrix. Die Durchmesser der Nb-Partikel liegen weit unterhalb des kritischen Partikeldurchmessers, daher treten keine Risse um die Partikel in der Matrix während des Abkühlens von der Herstellungstemperatur (1350 °C) auf. Dies bestätigen die REM-Aufnahmen (Bild 45 und Bild 46).

6.2 Zirkoniumdioxid/Nickel Verbundwerkstoffe

6.2.1 Nickel Ausgangsmaterial

REM-Abbildungen des Nickel-Pulvers sind in Bild 47 und Bild 48 dargestellt. Die Struktur der Pulverpartikel ist dendritisch. Dies ist typisch für ein Pulver, das durch ein Elektrolyseverfahren hergestellt wird. Die Nickel-Partikel liegen in einem Größenbereich von ca. 5 μm .

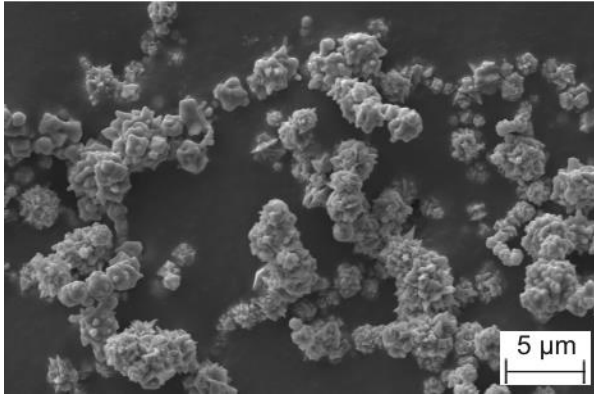


Bild 47: Ni-Ausgangspulver

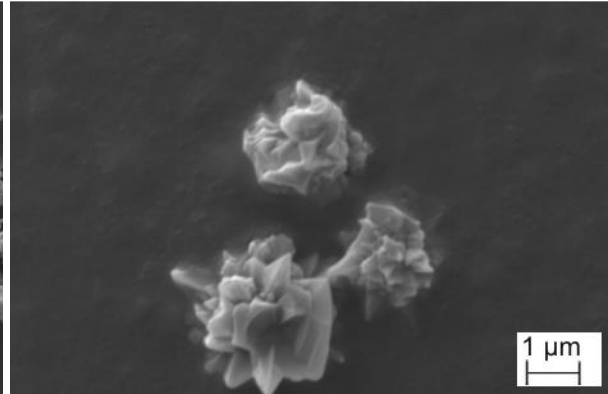


Bild 48: Ni-Ausgangspulver

Das Diffraktogramm des Nickel-Pulvers zeigt deutliche, scharfe, kubisch-flächenzentrierte Nickel-Reflexe. Im Gegensatz zum Nb-Pulver konnten keine Oxidphasen detektiert werden, Bild 49.

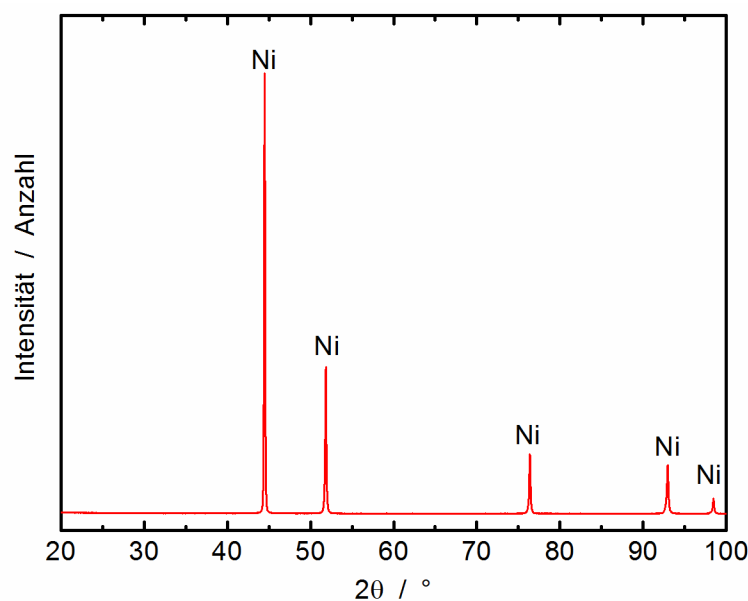


Bild 49: Diffraktogramm des Nickel-Metallpulvers

6.2.2 Konsolidierung

Die Herstellung erfolgte wie bei den Nb-Verbundwerkstoffen durch das Mehrfachpressen in der Heißpresse. Die archimedisch bestimmten Dichten sind in Tabelle 13 dargestellt. Im Weiteren entstanden daraus die Proben für die Charakterisierung des Gefüges in Abhängigkeit von der Pressrichtung sowie Proben zur Phasenbestimmung mittels Diffraktometrie.

Tabelle 13: Dichten von TZ-3Y-E+Ni

	Ni-Gehalt in TZ-3Y-E			
	1 vol.-%	5 vol.-%	10 vol.-%	20 vol.-%
$\rho_{\text{theo.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	6,079	6,193	6,336	6,622
$\rho_{\text{gem.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	6,072	6,19	6,316	6,591
s_x	0,012	0,007	0,008	0,03
$\rho_{\text{rel.}} [\%]$	99,89	99,96	99,69	99,54

Die relative Dichte der Verbundwerkstoffe zeigt keine Abhängigkeit vom Ni-Gehalt. Die Proben sind nahezu vollständig verdichtet.

Die Diffraktogramme der verschiedenen Verbundwerkstoffe in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt sind in Bild 50 dargestellt. Die Reflexe für monoklines ZrO_2 sowie für Ni sind entsprechend gekennzeichnet. Die übrigen Reflexe entsprechen der tetragonalen Phase des ZrO_2 .

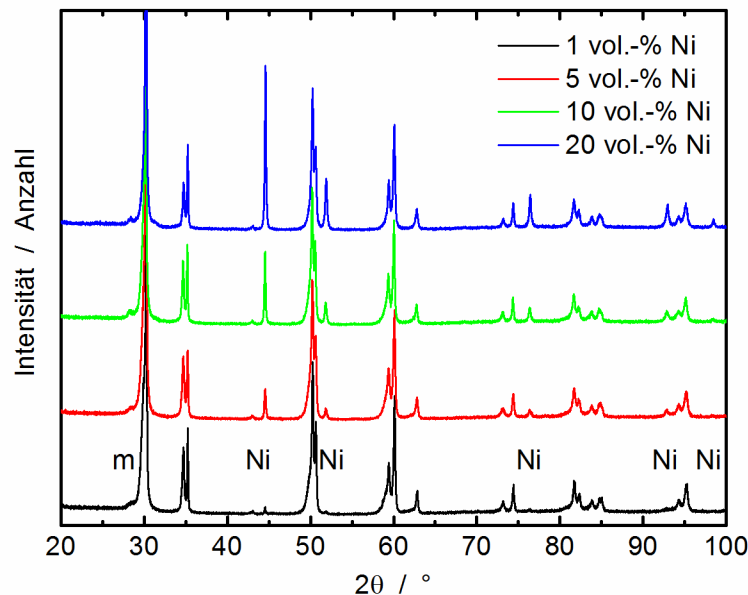
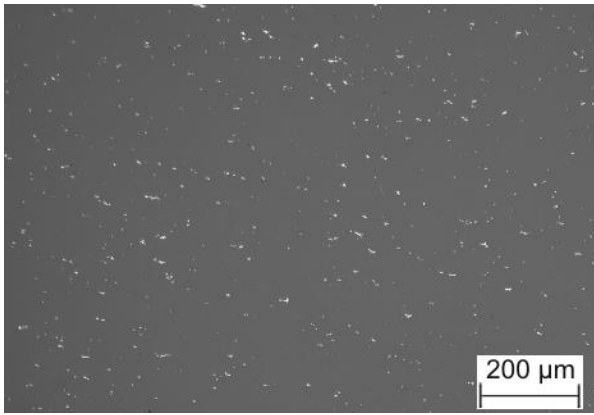
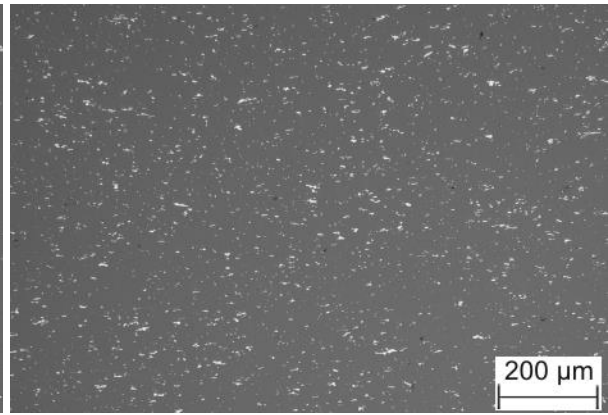
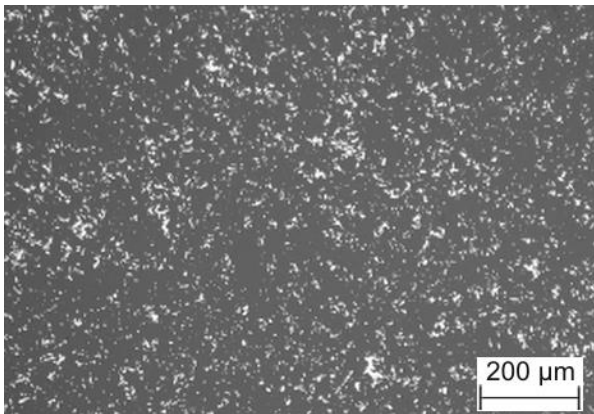
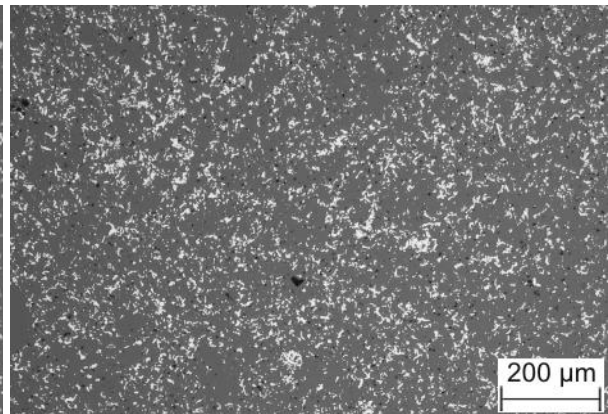


Bild 50: Diffraktogramme in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt

Es zeigt sich eine Erhöhung der Intensität der Ni Reflexe mit steigendem Ni-Gehalt. In allen Diffraktogrammen ist ein einzelner Reflex des monoklines ZrO_2 bei 28,4 ° zu erkennen.

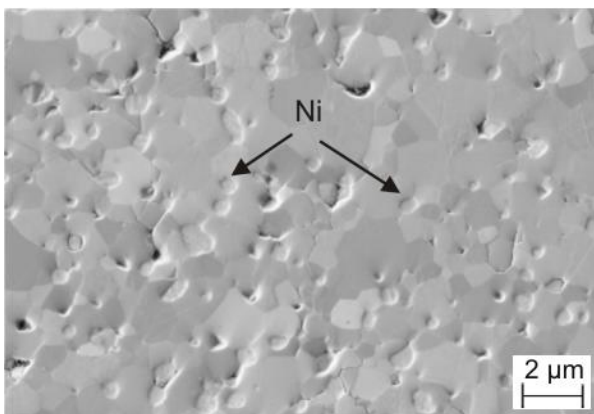
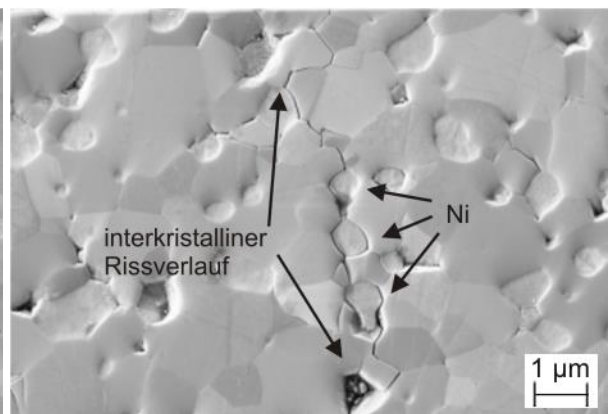
6.2.3 Gefüge

Die folgenden Aufnahmen (Bild 51 bis Bild 54) zeigen ein vollständig verdichtetes Gefüge. In den stereomikroskopischen Aufnahmen ist die sehr gute Verteilung der Ni-Pulverpartikel in der Matrix zu erkennen.

**Bild 51:** 1 vol.-% Ni parallel zur Pressrichtung**Bild 52:** 5 vol.-% Ni parallel zur Pressrichtung**Bild 53:** 10 vol.-% Ni senkrecht zur Pressrichtung**Bild 54:** 20 vol.-% Ni parallel zur Pressrichtung

Es sind zudem die länglichen, dendritisch wirkenden Strukturen der Nickel Pulverpartikel zu erkennen. Trotz der ungünstigen Form gelingt eine homogene Verteilung in der Matrix.

Um auch Aussagen zu einer Abhängigkeit von der Größe der Metallpartikel auf die mechanischen Eigenschaften treffen zu können, wurde feinere Ni-Partikel über Nickeloxalat in die Keramikmatrix eingebracht, siehe Kapitel 4.2.2, Seite 46. Bei diesem Prozess entstehen runde Ni-Partikel mit Durchmessern unter 1 µm. Es wurden analog 1, 5, 10 und 20 vol.-% Ni-Verbundwerkstoffe aus Ni-Oxalat hergestellt. Als Beispiel für das Gefüge dieser Werkstoffsysteme dient Bild 55 mit 10 vol.-% Ni.

**Bild 55:** FESEM-Aufnahme von 3Y-TZ-E mit 10 vol.-% Ni, gefällt aus Ni-Oxalat**Bild 56:** FESEM-Aufnahme von 3Y-TZ-E mit 10 vol.-% Ni aus Ni-Oxalat, Rissverlauf

Die Nickel-Partikel sind deutlich kleiner als die keramischen Körner und homogen in der Matrix verteilt. Der Riss verläuft entlang der Korngrenzen und in der Grenzfläche zwischen den Ni-Partikeln und der ZrO_2 -Matrix, Bild 56.

In den Härteeindrücken (Bild 57 bis Bild 59) ist zu erkennen, dass der Anteil von 1 vol.-% Ni so gering ist, dass das Materialverhalten dem der Keramikmatrix entspricht. Ab einem Ni-Gehalt von 5 vol.-% tritt während des Eindringens des Prüfkörpers ein Aufwölben der Oberfläche auf. Bei einem Ni-Gehalt von 20 vol.-% brechen zusätzlich die Ränder des Härteeindrucks aus. Dieses Werkstoffverhalten deutet auf eine verstärkende Wirkung durch die sub-mikrometer großen Ni-Partikel hin. Die fein verteilten Ni-Partikel verhindern lange, durchlaufende Risse. Es entstehen an den Partikeln Rissverzweigungen, durch das Umlenken des einlaufenden Risses.

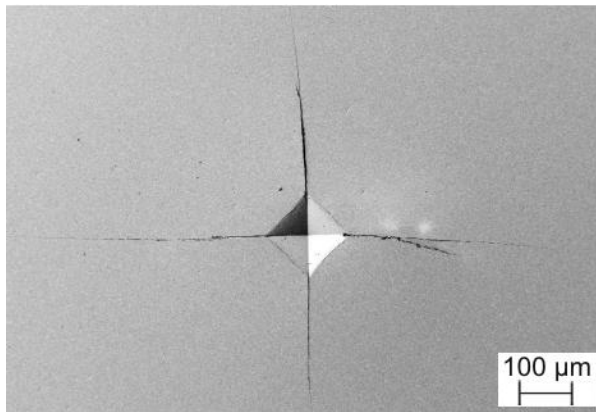


Bild 57: 3Y-TZ-E mit 1 vol.-% Ni aus Ni-Oxalat

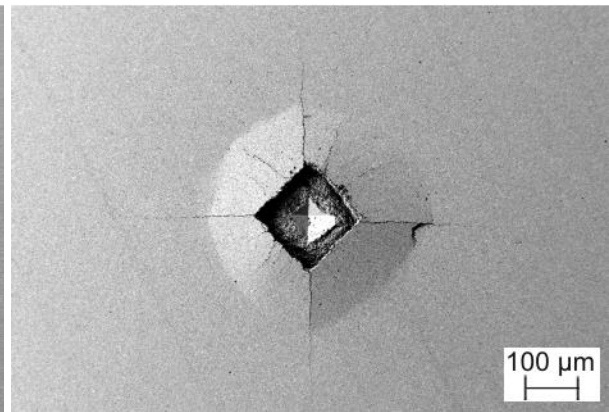


Bild 58: 3Y-TZ-E mit 10 vol.-% Ni aus Ni-Oxalat

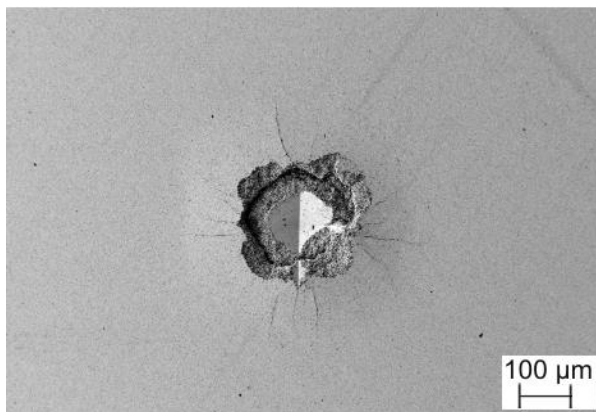


Bild 59: 3Y-TZ-E mit 20 vol.-% Ni aus Ni-Oxalat

Durch die Auswölbungen, Ausbrüche und undefinierten Ecken nach der Härteprüfung konnten nur Härte und Bruchzähigkeit der 1 vol.-% Ni (aus Oxalat) Probe bestimmt werden.

6.2.4 Mechanische Eigenschaften

6.2.4.1 Vickershärte und Bruchzähigkeit

Die Ergebnisse der Härtemessung, die berechneten E-Moduln und ermittelten Bruchzähigkeiten der Ni-Partikel-Verbundwerkstoffe sind in Tabelle 14 dargestellt. Es wird deutlich, dass mit

steigendem Ni-Gehalt die Härte reduziert wird und gleichzeitig die Streuung leicht zunimmt. Die berechneten E-Moduln nach der ROM bleiben konstant, da sich die Ausgangsstoffe im E-Modul kaum unterscheiden (Ni 200 GPa; 3Y-TZ-E 205 GPa). Die Bruchzähigkeit, bestimmt durch die Indentermethode, steigt wie auch die Standardabweichung an. Die Bruchzähigkeit kann von 1 vol.-% hin zu 20 vol.-% Ni fast verdoppelt werden. Die 1 vol.-% Proben, unabhängig davon, ob mit Ni-Partikeln oder über die Oxalat Route hergestellt, liegen im Bereich der Werte der Keramikmatrix.

Tabelle 14: Ergebnisse der Härte- und Bruchzähigkeitsmessungen von TZ-3Y-E+Ni;
¹⁾berechnet; ²⁾gemessen

TZ-3Y-E + Ni-Gehalt	Vickershärte		E-Modul		Bruchzähigkeit	
	HV20	s _x	ROM ¹⁾ [GPa]	RFDA ²⁾ [GPa]	K _{IC,IFR} [MPa√m]	s _x
0 vol.-%	1306	15	-	-	4,8	0,1
1 vol.-% (aus Ni-Oxalat)	1366	6	205	-	4,5	0,1
1 vol.-%	1374	14	205	-	4,8	0,6
5 vol.-%	1249	36	205	-	6,1	0,7
10 vol.-%	1109	29	205	206	9,0	1,1
20 vol.-%	867	31	204	184	9,7	1,6

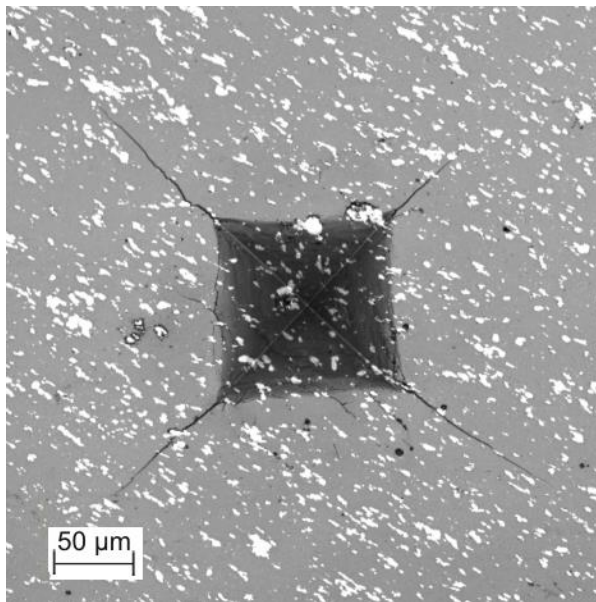


Bild 60: Beispiel für Bruchzähigkeitsbestimmung für 3Y-TZ-E+ 10 vol. % Ni

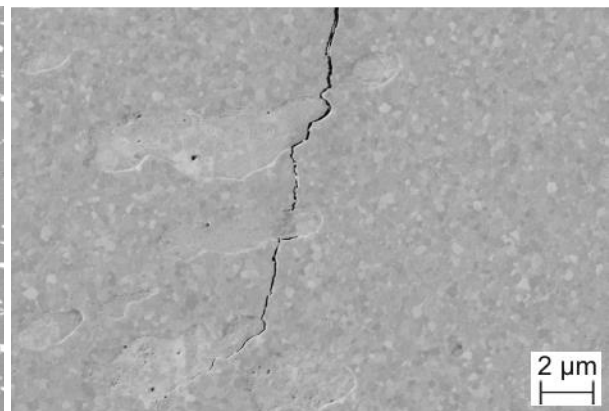


Bild 61: Risspfadverlängerung durch Wechselwirkungen zwischen Riss und Ni-Partikeln

Bild 60 zeigt einen typischen Eindruck zur Bestimmung der Bruchzähigkeit mit Hilfe der Indentermethode. Diese Probe mit der 3Y-TZ-E-Matrix enthält 10 vol.-% Ni. Die Wechselwirkung zwischen Riss und Ni-Partikeln, bzw. der Grenzfläche zeigt Bild 61. Der Risspfad verlängert sich durch das Einlaufen des Risses in die Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix.

Diese Ergebnisse deuten auf ein sehr großes Potenzial hin, die mechanischen Eigenschaften verbessern zu können. Für weiterführende Untersuchungen wurden die Werkstoffsysteme mit 10 und 20 vol.-% Ni ausgewählt. An den hergestellten Platten, aus denen die Biegebruchstäbe gefertigt wurden, konnte der E-Modul auch über die Resonanz-Frequenz-Dämpfungsanalyse (RFDA) gemessen werden, siehe Kapitel 4.2.8. Das Ergebnis liegt für 10 vol.-% Ni bei 206 GPa und somit in der gleichen Größenordnung wie der Modul des ROM-Modells. Bei 20 vol.-% Ni tritt eine Besonderheit auf. Der gemessene Modul beträgt 184 GPa und liegt damit weit unterhalb des ROM-Modells. Die Berechnung der E-Moduln erfolgte nach den beiden vorgestellten Modellen (ROM und shear-lag) um einen späteren Vergleich mit den Faserverbundwerkstoffen anstellen zu können. Es zeigt sich, dass der gemessene RFDA-E-Modul sich dem E-Modul nach dem shear-lag-Modell mit 177 GPa annähert. Dies deutet auf eine inhomogene Verteilung der Ni-Partikel in der Matrix hin. Diese Vermutung bestätigt die Messung der elektrischen Leitfähigkeit über die 4-Punktmethode. Diese ergibt eine elektrische Leitfähigkeit von $6,96 \mu\Omega\text{m}$. Die Perkolationsschwelle sollte für partikelverstärkte Werkstoffe mit einer nichtleitenden Matrix deutlich über 30 vol.-% des Metallgehaltes liegen. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann in jedem Fall von einem Durchdringungsgefüge der Ni-Partikel ausgegangen werden, dies spiegelt sich auch in dem gemessenen RFDA-E-Modul mit der Tendenz zum shear-lag Modell wieder. Der Grund für Ni-Agglomerate die ein leitfähiges Netzwerk ausbilden, könnte eine unzureichende Dispergierung sein. Die Aufnahmen des Perkolationsgefüges sind in Bild 62 und Bild 63 dargestellt.

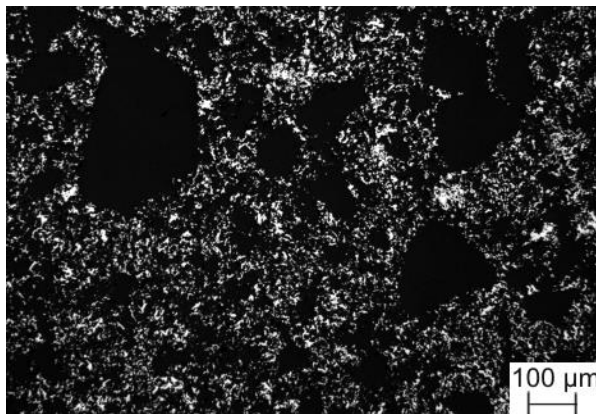


Bild 62: Ni-Perkolationsgefüge mit Ni-Partikelgehalt von 20 vol.-%

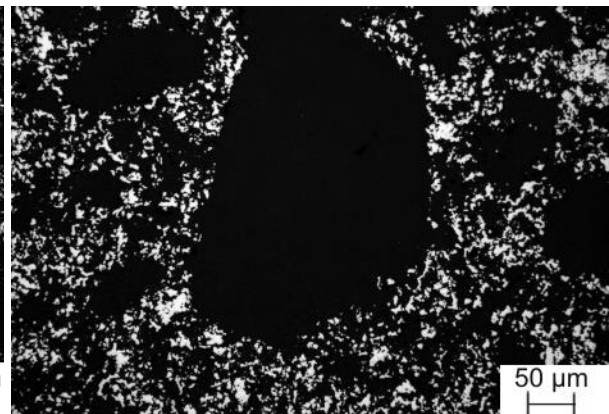


Bild 63: Ni-Perkolationsgefüge mit Ni-Partikelgehalt von 20 vol.-%

Die Bilder zeigen ein heterogenes Gefüge, mit Ni-freien Keramikbereichen.

Durch die vielversprechenden Ergebnisse der Bruchzähigkeit, die durch die Indentermethode bestimmt wurden, erfolgten zur Verifizierung die SEVNB-Versuche an folgenden Proben: 3Y-TZ-E mit 10 und 20 vol.-% Ni. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt:

Tabelle 15: Ergebnisse der SEVNB Bruchzähigkeit für TZ-3Y-E+Ni

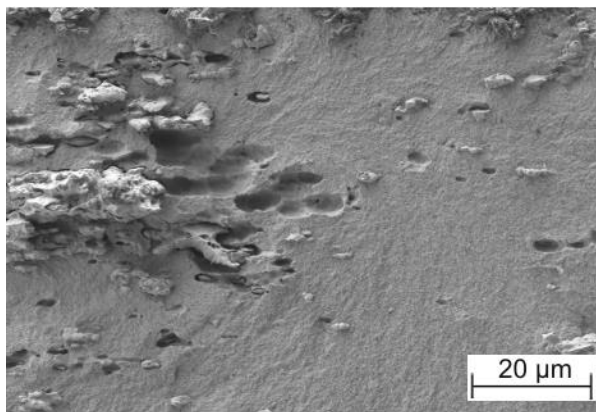
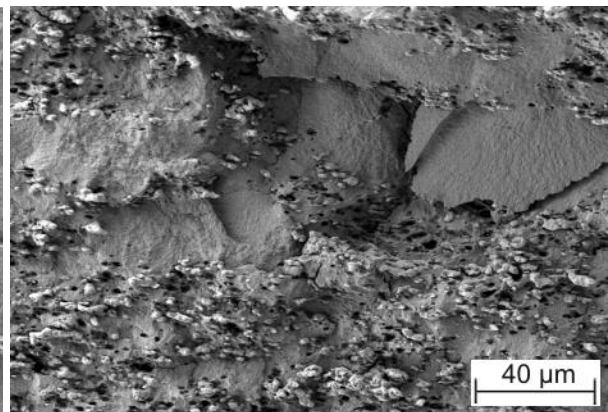
TZ-3Y-E + Ni	$K_{IC,SEVNB}$ [MPa \sqrt{m}]	s_x
0 vol.-%	12,9	1,6
10 vol.-%	7,4	0,4
20 vol.-%	5,5	0,5

Die aus dem SEVNB-Versuch ermittelte Bruchzähigkeit für die 10 vol.-% Ni Probe ist geringer als die über die Indentermethode bestimmt. Dieses Verhalten wurde bereits von Strecker et al. beobachtet [104]. Als Begründung für die höhere Bruchzähigkeit der Indentermethode wurde angeführt, dass die Bestimmung der Rissenden sehr schwierig ist und daher eine Unterschätzung der wahren Risslänge möglich/wahrscheinlich ist. Durch das präzise und kontrollierte Einbringen der V-Kerbe bei der SEVNB-Methode entsprechen diese Bruchzähigkeiten eher der wahren Werkstoffeigenschaft.

Die reduzierte Bruchzähigkeit der 20 vol.-% Ni-Proben könnte auf ein heterogenes Perkulationsgefüge zurückgeführt werden.

6.2.4.2. Biegebruchfestigkeit

Die ermittelten Biegebruchfestigkeiten aus dem 4-Punkt-Biegeversuch betragen für die 3Y-TZ-E mit 10 vol.-% Ni 625 MPa mit einer Standardabweichung von 64 MPa und für 20 vol.-% Ni 479 MPa mit einer Standardabweichung von 24 MPa im Vergleich zu 1210 MPa für das reine ZrO_2 . Der deutliche Abfall der Biegebruchfestigkeit mit 20 vol.-% Ni kann auch hier durch das inhomogene Gefüge erklärt werden. Im Folgenden sind Aufnahmen der Bruchflächen zu sehen.

**Bild 64: Bruchfläche 3Y-TZ-E +10 vol.-% Ni****Bild 65: Bruchfläche 3Y-TZ-E +20 vol.-% Ni**

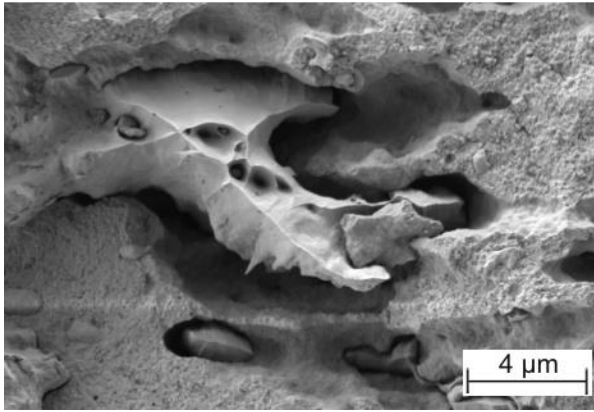


Bild 66: Bruchfläche 3Y-TZ-E +20 vol.-% Ni

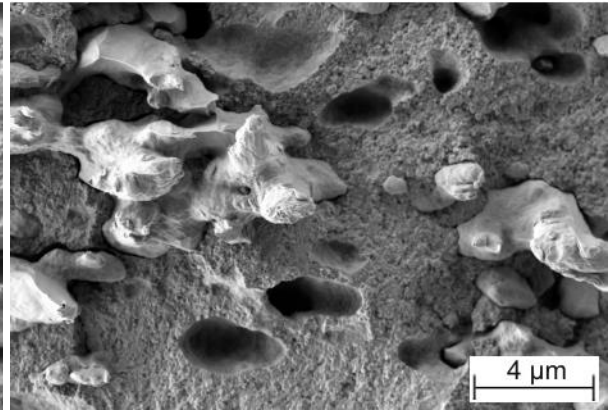


Bild 67: Bruchfläche 3Y-TZ-E +20 vol.-% Ni

Bei beiden Varianten der Nickelverstärkung wird deutlich, dass die Ni-Partikel ungleichmäßig in der Matrix verteilt sind. Jedoch ist die negative Auswirkung auf die Bruchzähigkeit und Festigkeit bei einem Gehalt von 10 vol.-% nicht so deutlich ausgeprägt wie bei 20 vol.-% Ni. Die dendritische Form ist noch zu erkennen. Verschiedene Partikel weisen ein deutliches plastisches Versagen und eine Einschnürung auf, die zu einer Ausbildung eines Rissgrates führt (siehe Bild 66). Auch kommt es partiell zu einem Herausrausreißen der Ni-Partikel. Die keramische Matrix bricht spröde durch einen interkristallinen Spaltbruch.

6.2.5 Thermische Spannungen

Die thermischen Spannungen in und um die Ni-Partikel wurden nach den Gleichungen (2.21) bis (2.25) und mit folgenden Werten: E-Modul: 205 GPa (3Y-TZP); 200 GPa (Ni); CTE: $10,5 \cdot 10^{-6}$ K (3Y-TZP); $13,3 \cdot 10^{-6}$ K (Ni); Querkontraktion: 0,3 (3Y-TZP); 0,312 (Ni); ΔT : -1330 K berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 dargestellt. Der kritische Partikeldurchmesser wurde mit der bereits berechneten Oberflächenbruchenergie aus Kapitel 5.4.1 bestimmt.

Tabelle 16: Thermische Spannungen in 3Y-TZP+Ni

Ni-Gehalt in vol.-%	Spannungen im Partikel [MPa]	Spannungen in der Matrix radial [MPa]	tangential [MPa]	krit. Partikel- durchmesser [µm]
1	729,8	729,8	-376,0	1206,9
5	700,0	700,0	-405,2	1312,2
10	662,7	662,7	-441,8	1464,1
20	588,2	588,2	-514,7	1858,2

Es zeigen sich im Partikel und radial in der Matrix um die Partikel Zugspannungen. Die Druckspannungen treten tangential um die Partikel in der Matrix auf. Die berechneten Spannungen liegen unterhalb der Festigkeit der Matrix, so dass die Berechnungen den rissfreien Verbundwerkstoff nach der Herstellung bestätigen können. Auch der kritische Partikeldurchmesser liegt sehr deutlich über dem der verwendeten Ni-Partikel.

6.3 Zirkoniumdioxid/Molybdän Verbundwerkstoffe

6.3.1 Molybdän Ausgangsmaterial

Die Molybdän Partikel liegen in einem Größenbereich von 3,5 bis 4,5 μm . Diese Verteilung kann auch mit den REM-Aufnahmen (Bild 68 und Bild 69) der Partikel gezeigt werden.

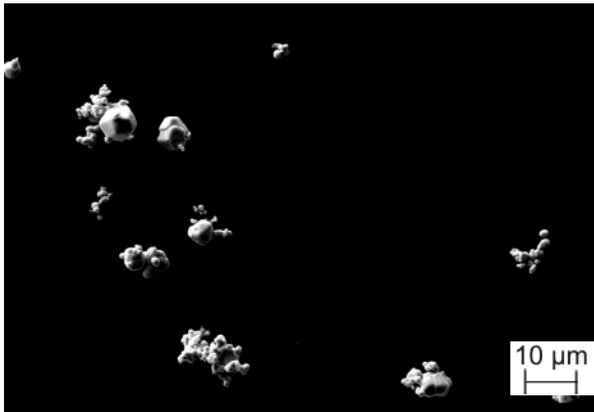


Bild 68: Mo-Ausgangspulver

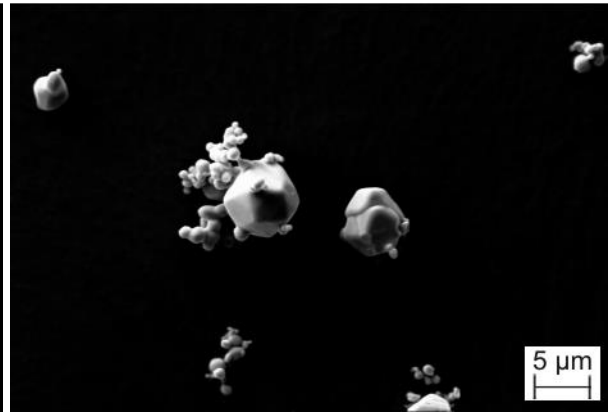


Bild 69: Mo-Ausgangspulver

Das Diffraktogramm des Molybdän-Pulvers zeigt deutliche, scharfe, kubisch-raumzentrierte, Molybdän Reflexe, Bild 70.

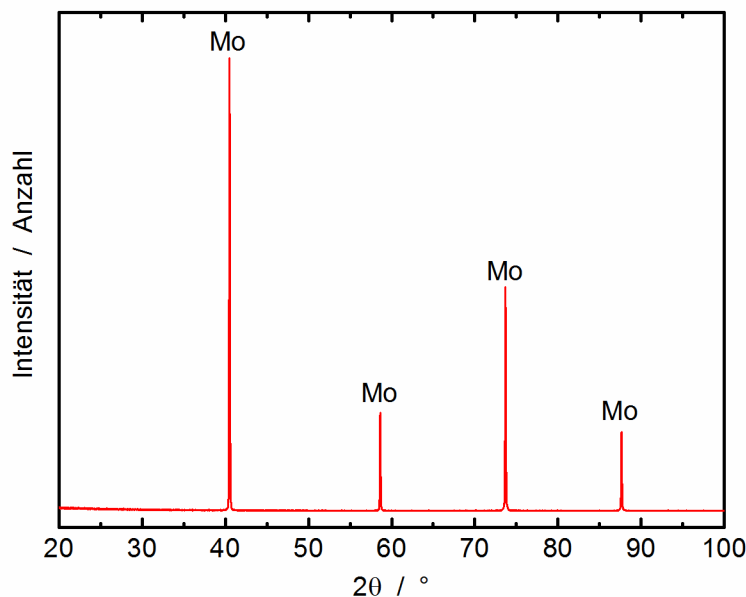


Bild 70: Diffraktogramm des Mo-Metallpulvers

6.3.2 Konsolidierung

Die Herstellung erfolgte wiederum nach dem Prinzip des Mehrfachpressens in der Heißpresse. Die archimedisch bestimmten Dichten sind in Tabelle 17 dargestellt. Im Weiteren entstanden daraus die Proben für die Charakterisierung des Gefüges in Abhängigkeit von der Pressrichtung sowie für die Phasenbestimmung durch die Diffraktometrie.

Tabelle 17: Dichten von TZ-3Y-E+Mo

	Mo-Gehalt in TZ-3Y-E			
	1 vol.-%	5 vol.-%	10 vol.-%	20 vol.-%
$\rho_{\text{theo.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	6,092	6,262	6,473	6,896
$\rho_{\text{gem.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	6,085	6,235	6,451	6,850
s_x	0,020	0,013	0,011	0,025
$\rho_{\text{rel.}} [\%]$	99,88	99,58	99,67	99,34

Es gibt in den erreichten relativen Dichten der Verbundwerkstoffe, genauso wie bei den Ni-Verbundwerkstoffen, keine Abhängigkeit vom Mo-Gehalt. Die Proben sind vollständig verdichtet. Auch an dieser Stelle kann davon ausgegangen werden, dass nur noch Mikroporen an den Korngrenzen, Zwickeln und an der Grenzfläche Metall-Keramik im Gefüge auftreten.

Die Diffraktogramme für die verschiedenen Mo-Gehalte sind in Bild 71 dargestellt. Die Reflexe für monoklines ZrO_2 sowie Mo sind gekennzeichnet. Die unbenannten Reflexe entsprechen der tetragonalen Phase des ZrO_2 .

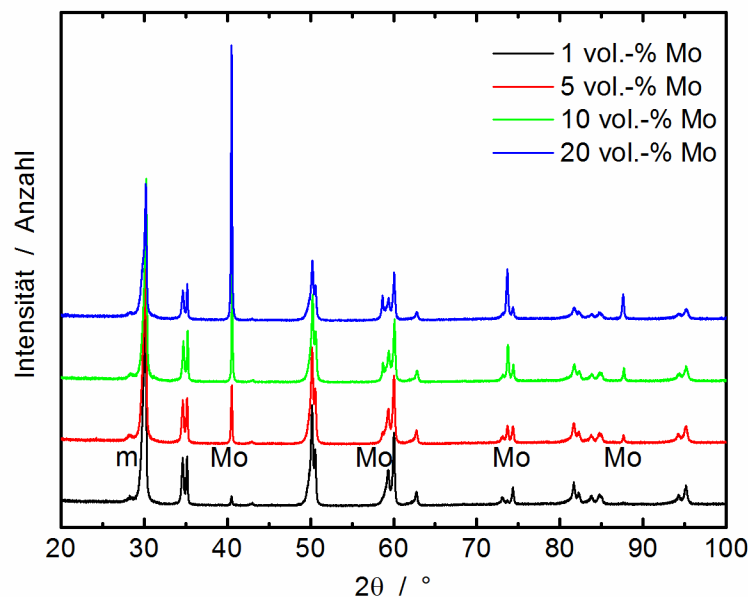


Bild 71: Diffraktogramme in Abhängigkeit vom Mo-Gehalt

Es ist eine Erhöhung der Intensität der Mo-Reflexe mit der Zunahme des Mo-Anteils zu beobachten. Auch in diesen Beugungsbildern zeigt sich analog zum Ni-haltigen Verbundwerkstoff ein einzelner monokliner ZrO_2 Reflex bei ca. $28,4^\circ$.

6.3.3 Gefüge

Die folgenden Aufnahmen zeigen ein vollständig verdichtetes Gefüge sowie die gleichmäßige Verteilung der Mo-Partikel, mit Ausnahme der 10 vol.-% Probe, Bild 72 bis Bild 75. Bei dieser Probe muss durch die Mo freien Bereiche (Bild 73) von einer schlechten Dispergierung

ausgegangen werden. Eine vollständige Dispergierung der Mo-Partikel wurde bei der Herstellung der Platten für die Biegebruchstäbe erreicht, Bild 74.

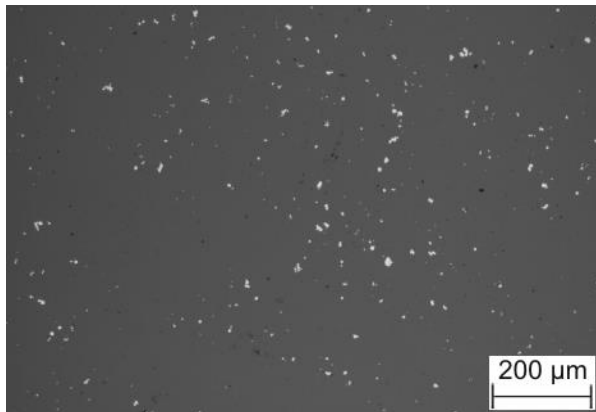


Bild 72: 1 vol.-% Mo senkrecht zur Pressrichtung

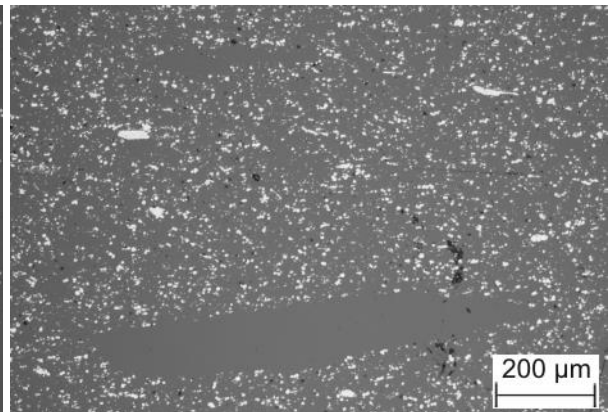


Bild 73: 10 vol.-% Mo parallel zur Pressrichtung

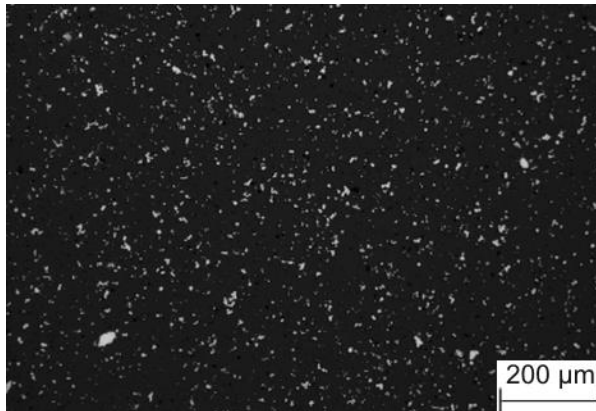


Bild 74: 10 vol.-% Mo senkrecht zur Pressrichtung

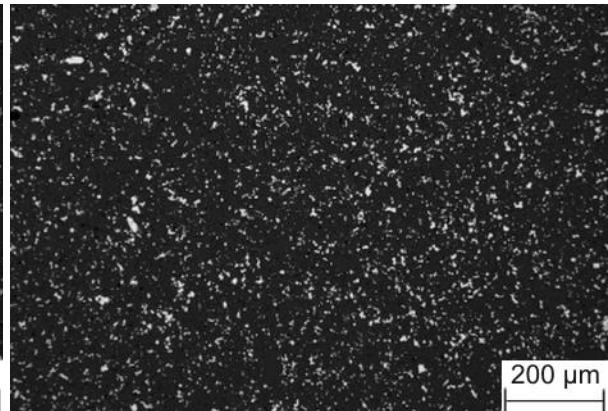


Bild 75: 20 vol.-% Mo senkrecht zur Pressrichtung

6.3.4 Mechanische Eigenschaften

6.3.4.1. Vickershärte und Bruchzähigkeit

Die Ergebnisse der Härtemessung, die berechneten E-Moduln und ermittelten Bruchzähigkeiten sind in Tabelle 18 dargestellt. Gezeigt wird, dass mit steigendem Mo-Gehalt die Härte sinkt. Die berechneten E-Moduln nehmen nach der Mischungsregel mit steigendem Molybdän-Gehalt zu. Die durch die Indentermethode bestimmte Bruchzähigkeit steigt ebenfalls an. Auch bei dem System 3Y-TZ-E+Mo kann die Bruchzähigkeit von 1 vol.-% hin zu 20 vol.-% fast verdoppelt werden.

Tabelle 18: Ergebnisse der Härte- und Bruchzähigkeitsmessungen von TZ-3Y-E+Mo;
¹⁾berechnet; ²⁾gemessen

TZ-3Y-E + Mo-Gehalt	Vickershärte		E-Modul		Bruchzähigkeit	
	HV20	s _x	ROM ¹⁾ [GPa]	RFDA ²⁾ [GPa]	K _{IC,IFR} [MPa√m]	s _x
0 vol.-%	1306	15	-	-	4,8	0,1
1 vol.-%	1338	35	206	-	5,7	0,6
5 vol.-%	1225	27	211	-	6,8	0,4
10 vol.-%	1118	5	217	214	7,1	0,3
20 vol.-%	1109	65	230	218	9,9	1,4

Einen charakteristischen Eindruck zur Bestimmung der Bruchzähigkeit von 3Y-TZ-E mit 10 vol.-% Mo durch die Indentermethode zeigt Bild 76. Die Wechselwirkung zwischen Riss und Mo-Partikel stellt Bild 77 dar. Der Risspfad verlängert sich durch das Einlaufen des Risses in die Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix bzw. wird an der Grenzfläche gestoppt.

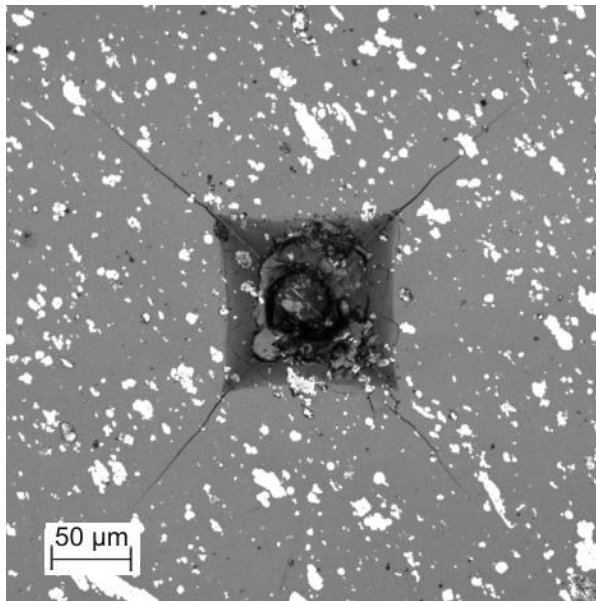


Bild 76: Beispiel für Bruchzähigkeitsbestimmung für 3Y-TZ-E+ 10 vol. % Mo

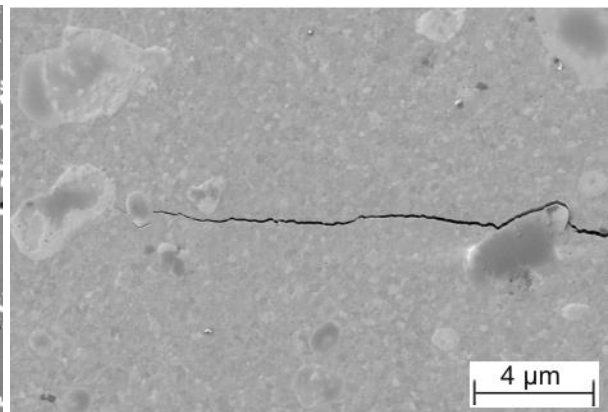


Bild 77: Risspfadverlängerung und Rissstopp durch Wechselwirkungen zwischen Riss und Mo-Partikeln

Diese Ergebnisse zeigen ebenfalls ein sehr großes Potenzial für Mo-verstärktes 3Y-TZ-E, um die mechanischen Eigenschaften verbessern zu können. Für weiterführende Untersuchungen wurden die Werkstoffsysteme mit 10 und 20 vol.-% Mo ausgewählt und Platten hergestellt. Der E-Modul wurde ebenfalls an diesen Platten über die Resonanz-Frequenz-Dämpfungsanalyse (RFDA) gemessen. Das Ergebnis liegt für 10 vol.-% Mo bei 214 GPa und 20 vol.-% Mo bei 218 GPa. Beide erreichten Werte sind etwas geringer als der berechnete Modul nach der Mischungsregel, siehe Tabelle 18.

Die Ergebnisse des SEVNB-Versuchs der 3Y-TZ-E mit 10 und 20 vol.-% Mo Proben sind in Tabelle 19 dargestellt:

Tabelle 19: Ergebnisse der SEVNB Bruchzähigkeit für TZ-3Y-E+Mo

TZ-3Y-E + Mo	$K_{IC,SEVNB}$	s_x
	[MPa \sqrt{m}]	
0 vol.-%	12,9	1,6
10 vol.-%	6,6	0,2
20 vol.-%	6,6	0,8

Die erreichte Bruchzähigkeit aus dem SEVNB-Versuch liegt für beide Werkstoffzustände bei 6,6 MPa \sqrt{m} , jedoch mit zunehmender Standardabweichung für die 20 vol.-% Mo Probe. Auch in diesen Versuchen sind die Bruchzähigkeiten der SEVNB-Methode geringer als die mit der Indentermethode bestimmten.

6.3.4.2. Biegebruchfestigkeit

Die durch den 4-Punkt-Biegeversuch ermittelten Biegebruchfestigkeiten betragen für die 3Y-TZ-E mit 10 vol.-% Mo 653 MPa mit einer Standardabweichung von 9 MPa und für 20 vol.-% Mo 588 MPa mit einer Standardabweichung von 67 MPa im Vergleich zu 1210 MPa für das Matrixmaterial. Im Folgenden sind Aufnahmen (Bild 78 bis Bild 81) der Bruchflächen dargestellt.

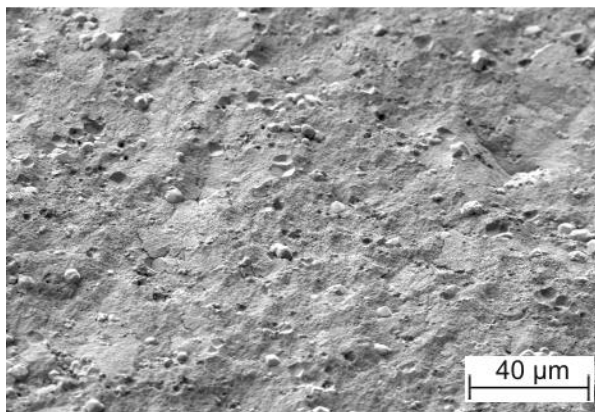


Bild 78: Bruchfläche 3Y-TZ-E +10 vol.-% Mo

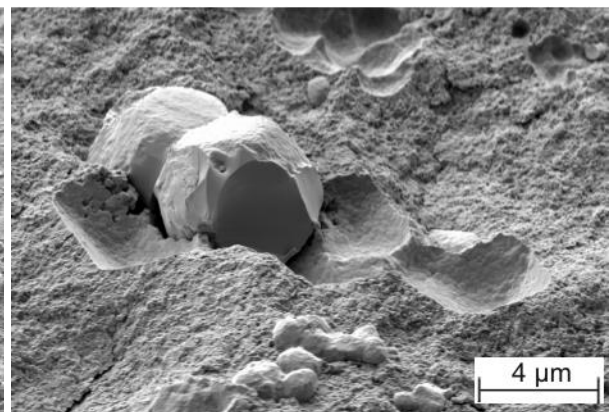


Bild 79: Bruchfläche 3Y-TZ-E +10 vol.-% Mo

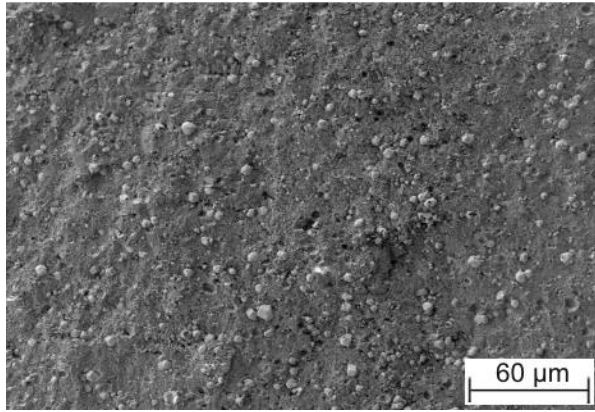


Bild 80: Bruchfläche 3Y-TZ-E +20 vol.-% Mo

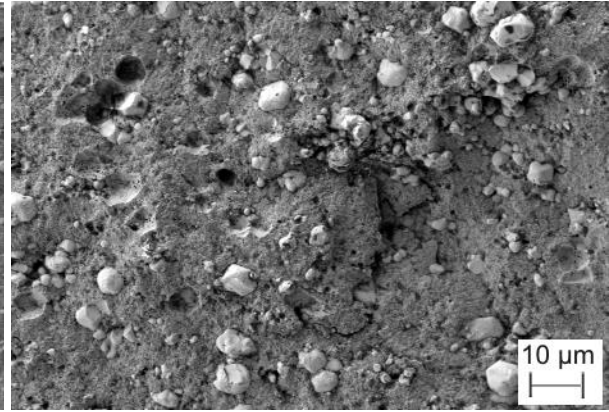


Bild 81: Bruchfläche 3Y-TZ-E +20 vol.-% Mo

Bei beiden Varianten der Molybdän Verstärkung sind die Mo-Partikel gleichmäßig in der Matrix verteilt. Es wird jedoch deutlich, dass die sehr kleinen, runden Partikel eine geringe Wechselwirkung mit dem Riss zeigen. Es kommt zu einer Rissverlängerung, da der Riss immer an der Grenze zwischen Partikel und Matrix läuft.

Die dispergierten Partikel liegen vereinzelt in der keramischen Matrix, dies zeigt auch die Bruchfläche, siehe Bild 79 und Bild 81.

6.3.5 Thermische Spannungen

Die berechneten thermischen Spannungen in und um die Mo-Partikel sind in Tabelle 20 dargestellt. Für die Berechnungen (Gleichungen (2.21) bis (2.25)) wurden folgende Werte verwendet: E-Modul: 205 GPa (3Y-TZP); 325 GPa (Mo); CTE: $10,5 \cdot 10^{-6}$ K (3Y-TZP); $5,1 \cdot 10^{-6}$ K (Mo); Querkontraktion: 0,3 (3Y-TZP); 0,293 (Mo); ΔT : -1330 K. Der kritische Partikeldurchmesser wurde mit der bereits berechneten Oberflächenbruchenergie aus Kapitel 5.4.1 bestimmt.

Tabelle 20: Thermische Spannungen in 3Y-TZP+Mo

Mo-Gehalt in vol.-%	Spannungen im Partikel [MPa]	Spannungen in der Matrix radial [MPa]	tangential [MPa]	krit. Partikel- durchmesser [µm]
1	-1597,3	-1597,3	822,9	286,3
5	-1523,5	-1523,5	882,0	314,8
10	-1432,5	-1432,5	955,0	356,0
20	-1254,5	-1254,5	1097,7	464,2

Es errechnen sich wesentlich höhere Spannungen als die Festigkeit der Matrix. In und radial um die Partikel kommt es zu Druckspannungen, tangential treten Zugspannungen um die Partikel in der Matrix auf. Dies ist wie bei dem Nb-verstärkten 3Y-TZP typisch für einen geringeren CTE der Partikel im Vergleich zur Matrix. Die berechnete kritische Partikelgröße ist größer als die der verwendeten Mo-Partikel. Trotz der berechneten Überschreitung der Matrixfestigkeit, konnten keine Risse um die Partikel in den Gefügeaufnahmen nachgewiesen werden. Die Berechnungen

zeigen, dass die Grenzflächen unter enormen Druckspannungen stehen. Der Riss sollte demnach durch dieses Druckspannungsfeld vom Partikel abgelenkt werden.

6.4 Zirkoniumdioxid/316L (Partikel) Verbundwerkstoffe

Wegen der Verfügbarkeit von 316L-Feinstfasern wurden auch 316L partikelverstärkte Werkstoffe untersucht, um die Unterschiede in der Geometrie der Verstärkungsphase zu charakterisieren. Da es sich um eine Legierung handelt, muss davon ausgegangen werden, dass es eventuell zu chemischen Reaktionen in der Grenzfläche kommen kann. Diese Reaktionen könnten sich auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes auswirken und können nicht differenziert betrachtet werden.

6.4.1 Konsolidierung

Das 316L Pulver wurde von der Fa. Sandvik Osprey bezogen. Die Partikelgröße liegt mit 90,9 % unterhalb von 4 μm . Es ergibt sich folgende Partikelverteilung: $d_{10} = 0,9 \mu\text{m}$; $d_{50} = 2,0 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 3,7 \mu\text{m}$. Für die Vergleichsuntersuchungen wurden Mischungen mit 5; 10 und 20 vol.-% 316L Partikel in einer 3Y-TZ-E-Matrix durch das Heißpressen hergestellt. Die erreichten Dichten sind in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Dichten von TZ-3Y-E+316L-Partikel

	316L-Gehalt in TZ-3Y-E			
	1 vol.-%	5 vol.-%	10 vol.-%	20 vol.-%
$\rho_{\text{theo.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	6,068	6,138	6,225	6,400
$\rho_{\text{gem.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	6,061	6,124	6,235	6,366
s_x	0,013	0,004	0,053	0,034
$\rho_{\text{rel.}} [\%]$	99,89	99,78	99,76	99,47

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Gefüge vollständig verdichtet ist.

6.4.2 Gefüge

Im Folgenden werden zur Veranschaulichung die vollständig verdichteten Gefüge mit einem Metallgehalt von 10 und 20 vol.-% 316L dargestellt (Bild 82 und Bild 83).

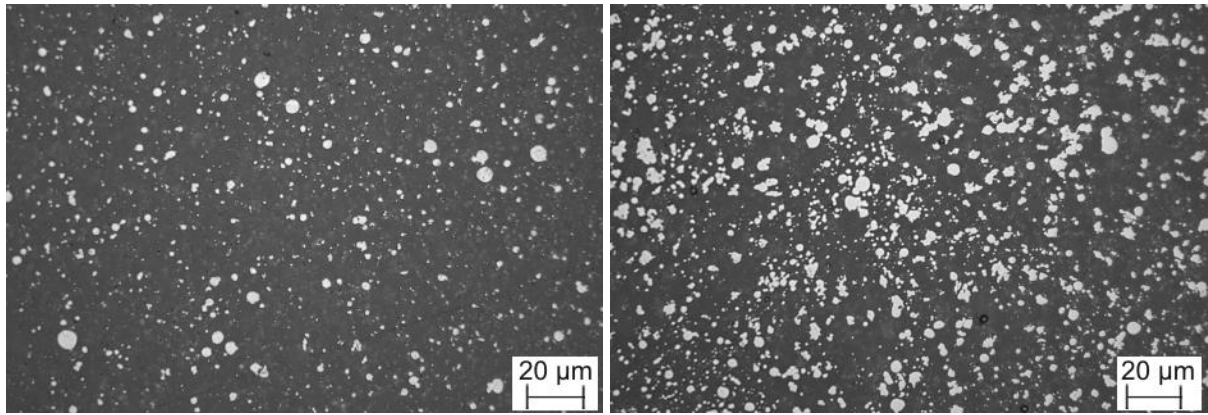


Bild 82: 10 vol.-% 316L senkrecht zur Pressrichtung **Bild 83:** 20 vol.-% 316L senkrecht zur Pressrichtung

Die 316L-Partikel konnten durch die gewählte Herstellungsrouten ebenfalls sehr homogen in der keramischen Matrix verteilt werden. Es sind sehr feine, runde Partikel zu erkennen.

6.4.3 Mechanische Eigenschaften

6.4.3.1 Vickershärte und Bruchzähigkeit

Die Ergebnisse der Härtemessung, die berechneten E-Moduln und ermittelten Bruchzähigkeiten sind in Tabelle 22 dargestellt. Auch bei diesem Materialsystem zeigt sich, dass die Härte mit steigendem Metallgehalt abnimmt und die Standardabweichung bei fast allen Mischungen in der gleichen Größenordnung bleibt. Die durch die Indentermethode bestimmte Bruchzähigkeit steigt lediglich bei 20 vol.-% Metallgehalt merklich an. Bei 1, 5 und 10 vol.-% erhöht sich die Bruchzähigkeit leicht, jedoch ist keine klare Tendenz zu erkennen.

Tabelle 22: Ergebnisse der Härte- und Bruchzähigkeitsmessungen von TZ-3Y-E+316L

TZ-3Y-E + 316L-Gehalt	Vickershärte		E-Modul ROM ¹⁾ [GPa]	Bruchzähigkeit	
	HV20	s _x		K _{IC,IFR} [MPa√m]	s _x
0 vol.-%	1306	15	-	4,8	0,1
1 vol.-%	1363	10	205	5,9	0,5
5 vol.-%	1196	104	204	5,0	0,7
10 vol.-%	1134	19	203	5,6	0,2
20 vol.-%	968	14	201	7,0	0,4

In Bild 84 ist ein charakteristischer Eindruck zur Bestimmung der Bruchzähigkeit von 3Y-TZ-E mit 10 vol.-% 316L durch die Indentermethode dargestellt. Die Wechselwirkung zwischen Riss und 316L-Partikel zeigt Bild 85. Der Risspfad verlängert sich durch das Einlaufen des Risses in die Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix bzw. endet am zweiten Partikel in der Grenzfläche.

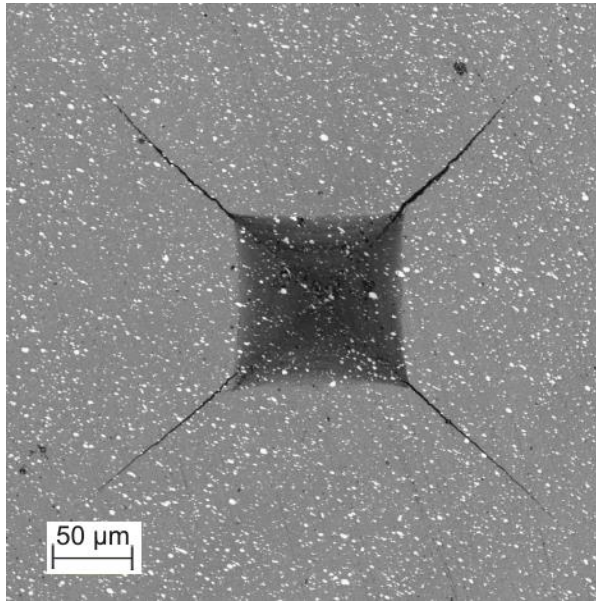


Bild 84: Beispiel für Bruchzähigkeitsbestimmung für 3Y-TZ-E+10 vol. % 316L

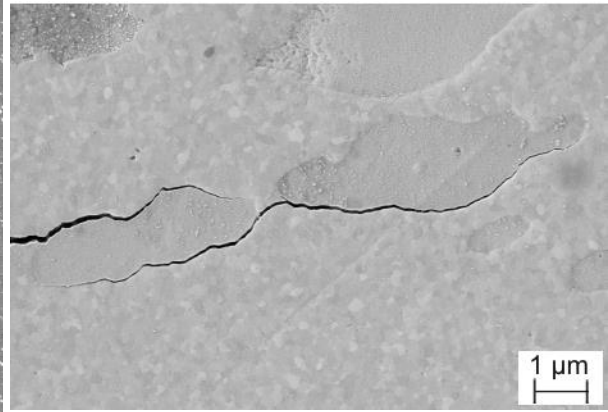


Bild 85: Beispiel für Bruchzähigkeitsbestimmung für 3Y-TZ-E+10 vol. % 316L; Risspitze links im Bild

Die Ergebnisse des SEVNB-Versuchs mit 5 und 10 vol.-% 316L-Partikeln in 3Y-TZ-E sind in Tabelle 23 dargestellt:

Tabelle 23: Ergebnisse der SEVNB Bruchzähigkeit für TZ-3Y-E+316L Partikel

TZ-3Y-E + 316L-Partikel	$K_{IC,SEVNB}$ [MPa \sqrt{m}]	s_x
0 vol.-%	12,9	1,6
5 vol.-%	9,5	0,9
10 vol.-%	7,4	0,7

Die ermittelte Bruchzähigkeit mit dem SEVNB-Versuch ist für 5 und 10 vol.-% 316L größer als bei allen metallverstärkten Verbundwerkstoffen. Eine hervorragende Dispergierung der Partikel ermöglicht für 5 vol.-% 316L-Partikel eine Bruchzähigkeit von 9,5 MPa \sqrt{m} , mit einer Standardabweichung von 0,9 MPa \sqrt{m} und 7,4 MPa \sqrt{m} mit einer Standardabweichung von 0,7 MPa \sqrt{m} bei 10 vol.-% 316L-Partikel.

6.4.3.2. Biegebruchfestigkeit

Die ermittelten Biegebruchfestigkeiten durch den 4-Punkt-Biegeversuch betragen für 3Y-TZ-E mit 5 vol.-% 316L-Partikeln 969 MPa, Standardabweichung 2 MPa und für 10 vol.-% 316L-Partikel 782 MPa, Standardabweichung von 54 MPa im Vergleich zu 1210 MPa für reines ZrO₂. Im Folgenden sind Aufnahmen (Bild 86 bis Bild 89) der Bruchflächen dargestellt.

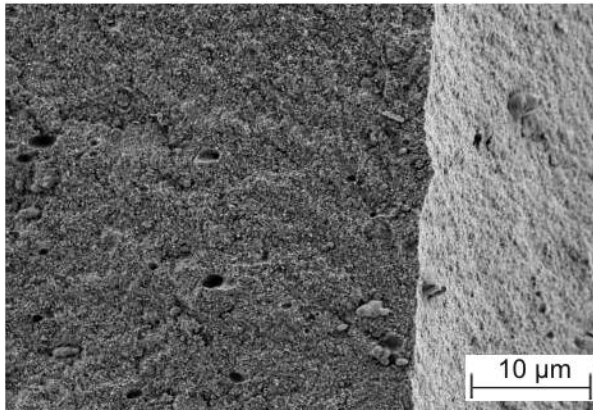


Bild 86: Bruchfläche 3Y-TZ-E mit 5 vol.-% 316L-Partikel

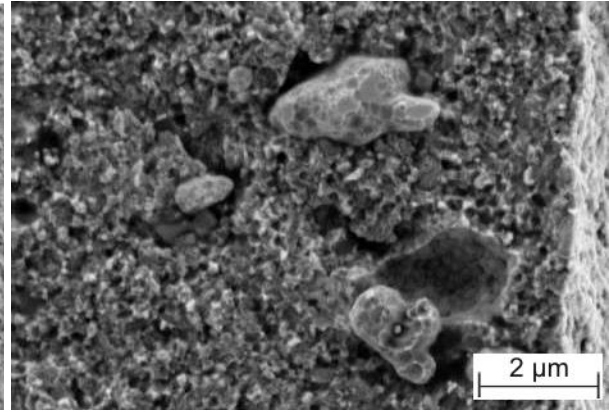


Bild 87: Bruchfläche 3Y-TZ-E mit 5 vol.-% 316L-Partikel

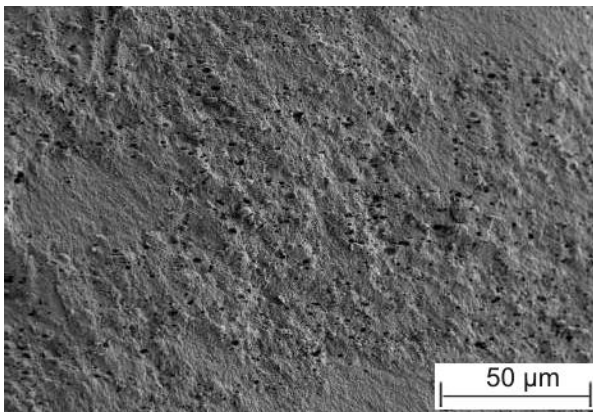


Bild 88: Bruchfläche 3Y-TZ-E mit 10 vol.-% 316L-Partikel

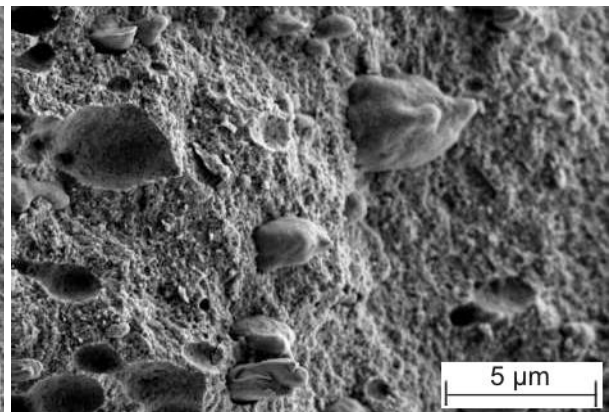


Bild 89: Bruchfläche 3Y-TZ-E mit 10 vol.-% 316L-Partikel

Beide Varianten der 316L-Partikelverstärkung zeigen, dass die Partikel verteilt in der Matrix vorliegen. Die keramische Matrix bricht interkristallin.

6.4.4 Thermische Spannungen

Die berechneten thermischen Spannungen in und um die 316L-Partikel nach den Gleichungen (2.21) bis (2.25) sind in Tabelle 24 dargestellt. Folgende Werte wurden verwendet: E-Modul: 205 GPa (3Y-TZP); 185 GPa (316L); CTE: $10,5 \cdot 10^{-6}$ K (3Y-TZP); $19 \cdot 10^{-6}$ K (316L); Querkontraktion: 0,3 3Y-TZP; 0,3 316L, ΔT : -1330 K. Der kritische Partikeldurchmesser wurde mit der bereits berechneten Oberflächenbruchenergie aus Kapitel 5.4.1 bestimmt.

Tabelle 24: Thermische Spannungen in 3Y-TZP+316L-Partikel

316L-Gehalt in vol.-%	Spannungen im Partikel [MPa]	Spannungen in der Matrix radial [MPa]	Spannungen in der Matrix tangential [MPa]	krit. Partikel- durchmesser [µm]
1	2099,5	2099,5	-1081,6	138,1
5	2017,9	2017,9	-1168,2	149,5
10	1915,5	1915,5	-1277,0	166,0
20	1709,4	1709,4	-1495,7	208,4

Die berechneten thermischen Spannungen übertreffen auch bei dieser Materialzusammensetzung erheblich die Festigkeit der Matrix. In den Partikeln und radial um die Partikel kommt es zu Zugspannungen, tangential treten um die Partikel Druckspannungen in der Matrix auf. Der kritische Partikeldurchmesser liegt auch hier wesentlich höher als die verwendeten Partikel ($\varnothing 4,5 \mu\text{m}$). Die Gefügaufnahmen zeigen auch hier keine Risse, die während des Abkühlens von der Herstellungstemperatur entstehen könnten. Es kann auch an dieser Stelle davon ausgegangen werden, dass durch die anliegenden Spannungsfelder um die Partikel eine Rissinitiierung nach Anlegen geringerer mechanischer Spannung auftreten könnte.

6.5 Zirkoniumdioxid/316L (Kurzfasern) Verbundwerkstoffe

6.5.1 Faseraufbereitung

Die Herstellung von dispergierfähigen, dünnen Kurzfasern stellt eine der größten Herausforderungen dieser Arbeit dar. Konventionell sind endlose und eingekürzte Faserstränge erhältlich. Diese müssen weiter aufbereitet werden, da sie nicht dispergierfähig sind.

Die Versuche begannen mit einem bereits gekürzten Faserstrang der Fa. Bekaert, Bild 90.

Die Länge der Faserstränge betrug 3 mm und die Durchmesser der Fasern $4 \mu\text{m}$. Die Einzelfilamente sind mit PVA zur besseren Handhabbarkeit umgeben. Daher musste das PVA zur Dispergierung der Kurzfasern entfernt werden. Bereits bei diesem Prozessschritt verklumpten die Einzelfilamente. Anschließend wurde die Oberflächenladung untersucht. Das Analyseziel war, das Zetapotential der Stahlfasern zu ermitteln, um später für eine gute Dispergierung der Fasern eine stabile Suspension einstellen zu können. Die Ergebnisse konnten keine Möglichkeit für eine stabile Suspension bieten, in der die Fasern homogen verteilt vorliegen.

Im nächsten Schritt wurde versucht ein kritisches Verhältnis ($l/d < 70$) der Fasern zu unterschreiten, um ein Verklumpen, bzw. Verigeln der Fasern zu verhindern. Für diese Versuche konnten die bereits gekürzten Fasern nicht genutzt werden. Der Grund liegt in dem Verklumpen der Fasern während der Aufbereitung und den organischen Rückständen an den Fasern.

Von der Fa. Bekaert wurden als Ausgangsmaterialien Endloslangfasern aus Einzelfilamenten mit einem Durchmesser von $1,5$ und $8 \mu\text{m}$ zur Verfügung gestellt. Aus den gegebenen Durchmessern errechnen sich für das Unterschreiten des kritischen l/d -Verhältnisses für eine homogene Verteilung der Fasern eine maximale Faserlänge von $560 \mu\text{m}$ für die $\varnothing 8 \mu\text{m}$ und $105 \mu\text{m}$ für die $\varnothing 1,5 \mu\text{m}$ Fasern. Beispielhaft für das Ausgangsmaterial der Endlosfaser ist Bild 91. Die Aufnahme zeigt eine Rolle mit gewickelten $\varnothing 1,5 \mu\text{m}$ Endloslangfasern aus Einzelfilamenten.



Bild 90: Gekürzte Faser aus Faserstrang,
Fa. Bekaert. Faserlänge 3 mm; \varnothing 4 μm



Bild 91: Endloslangfasern, ca. 12000 Einzel-
filamente, \varnothing 1,5 μm 316L, Fa. Bekaert

Die komplexe Aufbereitung solcher feinsten Fasern konnte mit Unterstützung der Professur Recyclingmaschinen der TU Bergakademie Freiberg erarbeitet werden. Es erfolgte eine Vorzerkleinerung in einer Schneidmühle (SM 100) und die finale Aufbereitung in einer Ultra-Zentrifugalmühle ZM 200 der Fa. Retsch. Die Vorzerkleinerung in der SM 100 wurde mit Siebeinsätzen von 4 und 1 mm durchgeführt. Anschließend wurden die Fasern bei maximaler Drehzahl von 16000 min^{-1} nacheinander durch Kontursiebe mit Trapezlochgrößen von 1 mm; 500; 250 und 120 μm gekürzt, Bild 92 bis Bild 94. Nach dem Kürzen mit dem kleinsten Sieb trat kein Verigeln der Fasern mehr auf. Die nächsten Aufnahmen dokumentieren das Ergebnis.

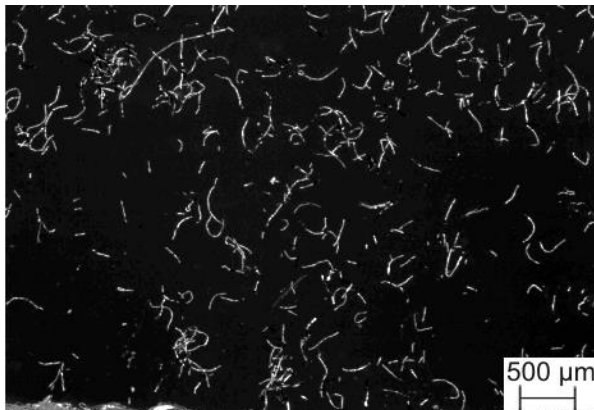


Bild 92: \varnothing 8 μm 316L Faser gekürzt 500 μm Sieb

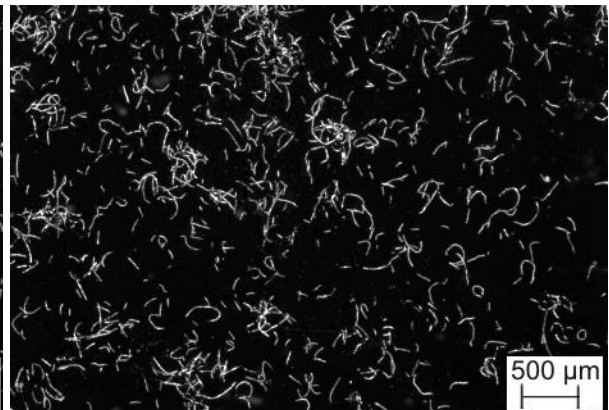


Bild 93: \varnothing 8 μm 316L Faser gekürzt 250 μm Sieb

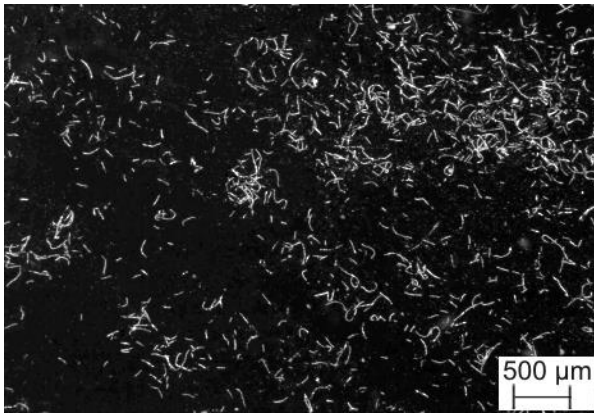


Bild 94: Ø 8 µm 316L Faser gekürzt 120 µm Sieb

Mit abnehmender Trapezlochgröße der unterschiedlichen Siebeinsätze wird eine Verkürzung der Fasern erreicht. Die Faserlängencharakterisierung mit Hilfe des FiberLab war am Institut für Holz und Papiertechnik der TU Dresden möglich. Es konnten nur Fasern mit einem Durchmesser von 8 µm, gekürzt im 120 µm Konturensieb gemessen werden. Die Fasern mit einem Durchmesser von 1,5 µm konnten nicht charakterisiert werden, da diese in Länge und Durchmesser unterhalb der Auflösungsgrenze des Messinstrumentes lagen. Das Ergebnis der Längenanalyse der Ø 8 µm Fasern ist in Bild 95 dargestellt.

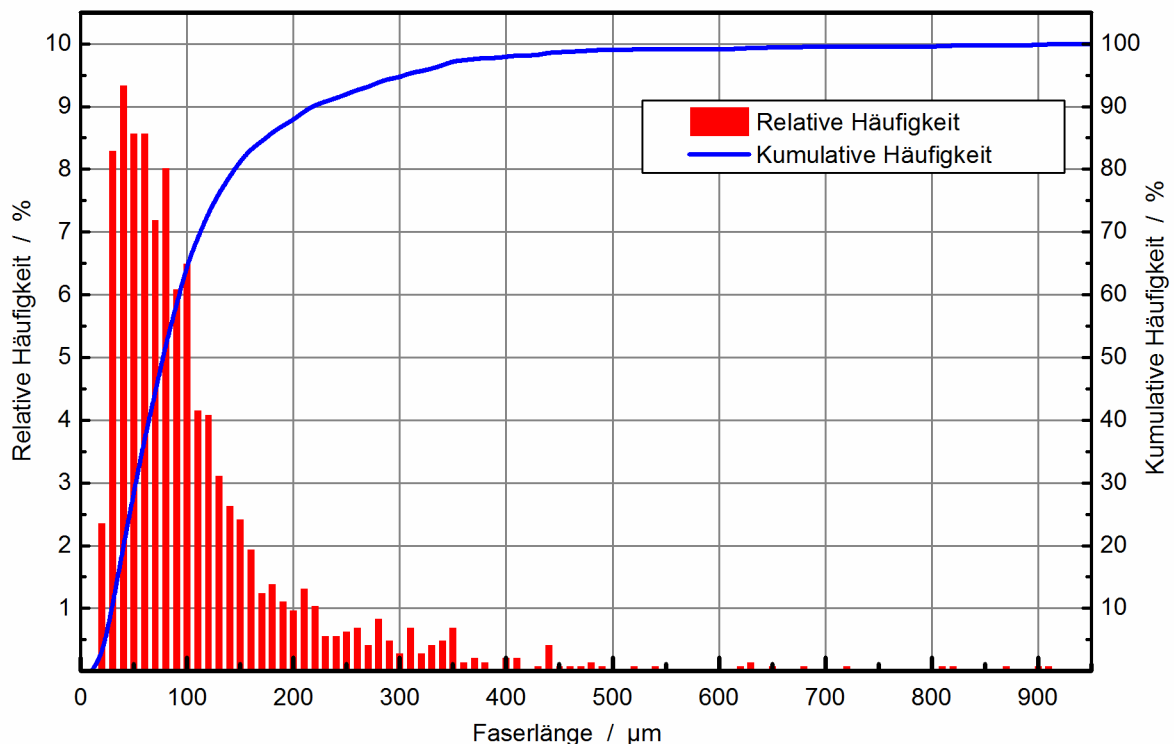


Bild 95: Relative und Kumulative Häufigkeitsverteilungen der Faserlängen von gekürzten Ø 8 µm Fasern

Die Ergebnisse zeigen für die sehr feinen Fasern folgende Verteilung der Faserlänge: $l_{90} = 218 \mu\text{m}$; $l_{50} = 78 \mu\text{m}$; $l_{10} = 32 \mu\text{m}$. Das gewünschte kritische l/d -Verhältnis von < 70 , was einer Verteilung bei gegebenem Durchmesser von $l_{90}/d: 27,25$; $l_{50}/d: 9,75$; $l_{10}/d: 4$ entspricht, wurde unterschritten.

Die Fasern können dadurch homogen im Verbundwerkstoff verteilt werden. Der Prozess des Kürzens der $\varnothing 8 \mu\text{m}$ Fasern konnte erfolgreich auf die Fasern mit einem Durchmesser von $1,5 \mu\text{m}$ adaptiert werden.

Die speziell entwickelte Aufbereitung der Fasern in Kombination mit dem ultraschallgestützten Dispergieren und Konsolidieren mittels SPS bzw. Heißpressen, ermöglichte erstmalig die Herstellung von Faserverbundwerkstoffen mit einem Volumengehalt an Metallfasern von bis zu 20 %. Dies ist eine Neuheit, da Zwissler et al. [39] Verbundwerkstoffe mit maximalem Metallfasergehalt von 15 vol.-% mit vergleichbaren Faserdurchmessern von 6, 12 und $25 \mu\text{m}$ herstellen konnten. Ein höherer Fasergehalt war nicht möglich, da im Herstellungsprozess die Fasern ab 15 vol.-% verklumpten. Weitere Arbeiten und Quellen, die sich mit der Integration von feinsten Metallfasern in spröde Matrices befassen, sind zum heutigen Stand aus der Literatur nicht bekannt.

6.5.2 Konsolidierung

Die konfektionierten 316L Fasern mit einem Durchmesser von $8 \mu\text{m}$ wurden für die exemplarische Herstellung eines Werkstoffsystems mit dem höchsten Fasergehalt von 20 vol.-% verwendet. Dieser Versuch sollte zeigen, ob die Fasern bei diesem Anteil homogen verteilt im gesinterten Verbundwerkstoff vorliegen. Durch den speziellen Herstellungsprozess gelang die Verteilung der Fasern in der Matrix. Dieses Ergebnis zeigt, dass auch geringere Fasergehalte problemlos in der Matrix verteilt werden können. Die Voruntersuchungen zur Bestimmung der Dichte, Härte und Bruchzähigkeit fanden an der Probe mit 20 vol.-% 316L-Faser ($\varnothing 8 \mu\text{m}$) statt.

Nach der erfolgreichen Adaption der Faserkürzung auf Fasern mit einem Durchmesser von $1,5 \mu\text{m}$ wurden ebenfalls zwei exemplarische Proben mit 5 und 10 vol.-% Fasergehalt durch das Mehrfachheißpressen hergestellt. Die erreichten Dichten in Abhängigkeit vom Faserdurchmesser sind in Tabelle 25 dargestellt.

Tabelle 25: Erreichte Dichten von TZ-3Y-E+316L-Fasern

	316L-Fasergehalt in TZ-3Y-E		
	$\varnothing 8 \mu\text{m}$ Faser	$\varnothing 1,5 \mu\text{m}$ Faser	
	20 vol.-%	5 vol.-%	10 vol.-%
$\rho_{\text{theo.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	6,400	6,138	6,225
$\rho_{\text{gem.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$	6,362	6,077	6,169
s_x	0,029	0,016	0,058
$\rho_{\text{rel.}} [\%]$	99,41	99,01	99,10

Die Verbundwerkstoffe sind mit einer theoretische Dichten von über 99 %vollständig verdichtet. Die Ergebnisse zeigen erstmalig die Möglichkeit zur Herstellung faserverstärkter Verbundwerkstoffe mit einem Faservolumengehalt von über 15 vol.-% feinsten Metallfasern. Die Fasern

sind homogen in der keramischen Matrix verteilt, da die notwendige kritische Faserlänge durch die spezielle Aufbereitung der Fasern unterschritten werden konnte.

6.5.3 Gefüge

Auch das Gefüge zeigt eine vollständige Verdichtung. Es ist eine deutliche Abhängigkeit der Faserorientierung von der Pressrichtung zu beobachten, da sich die Fasern senkrecht zur Pressrichtung ausrichten. Die Verteilung der Fasern in der Matrix ist unabhängig vom Fasergehalt und Faserdurchmesser. Für alle Werkstoffzusammensetzungen konnte eine gleichmäßige Verteilung der Fasern in der keramischen Matrix erreicht werden.

Durch die Oberflächentransluzenz des 3Y-TZ-E ist die homogene Faserverteilung nahe der Oberfläche zu erkennen. Dies lässt die Annahme zu, dass die Fasern auch im Volumen homogen verteilt sind.

Die folgenden Abbildungen (Bild 96 bis Bild 98) zeigen das Gefüge eines Faserverbundwerkstoffes 3Y-TZ-E mit einem Fasergehalt von 20 vol.-% der $\varnothing 8 \mu\text{m}$ Fasern. Die dunklen Bereiche entstehen durch das Herauslösen von Fasern während der Präparation und sind demzufolge keine Poren, sondern vormals mit Fasern besetzte Bereiche.



Bild 96: 3Y-TZ-E +20 vol.-% 316L ($\varnothing 8 \mu\text{m}$); senkrecht zur Pressrichtung

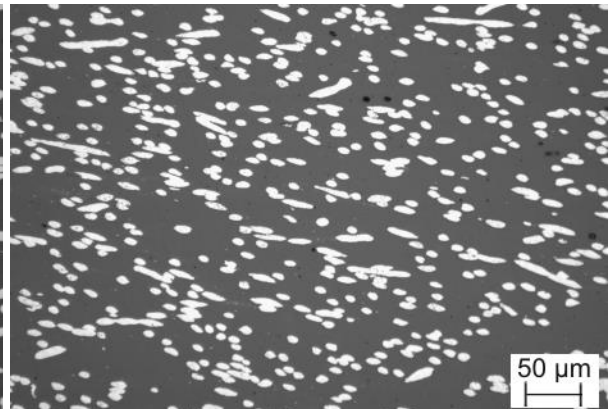


Bild 97: 3Y-TZ-E +20 vol.-% 316L ($\varnothing 8 \mu\text{m}$); parallel zur Pressrichtung



Bild 98: 3Y-TZ-E +20 vol.-% 316L ($\varnothing 8 \mu\text{m}$); senkrecht zur Pressrichtung

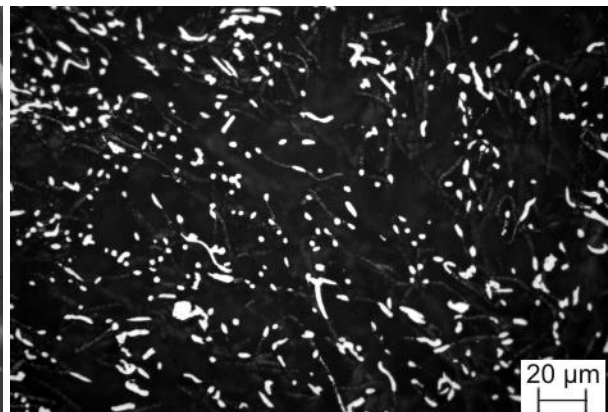


Bild 99: 3Y-TZ-E +10 vol.-% 316L ($\varnothing 1,5 \mu\text{m}$); senkrecht zur Pressrichtung

Die Aufnahmen (Bild 99 bis Bild 101) zeigen das Gefüge der Verbundwerkstoffe, bei denen $\varnothing 1,5 \mu\text{m}$ Fasern eingesetzt wurden. Dargestellt werden die Werkstoffzustände mit 5 und 10 vol.-% 316L Fasern.

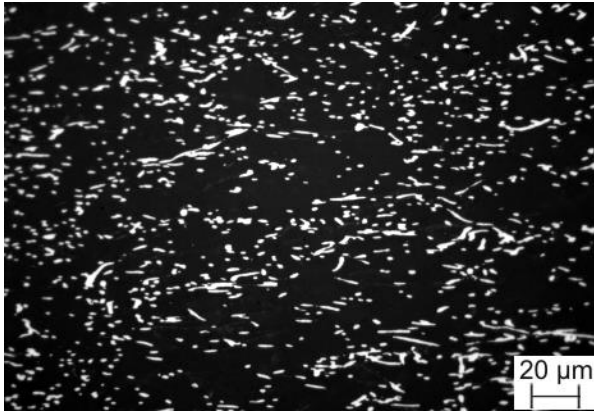


Bild 100: 3Y-TZ-E+10 vol.-% 316L ($\varnothing 1,5 \mu\text{m}$); parallel zur Pressrichtung

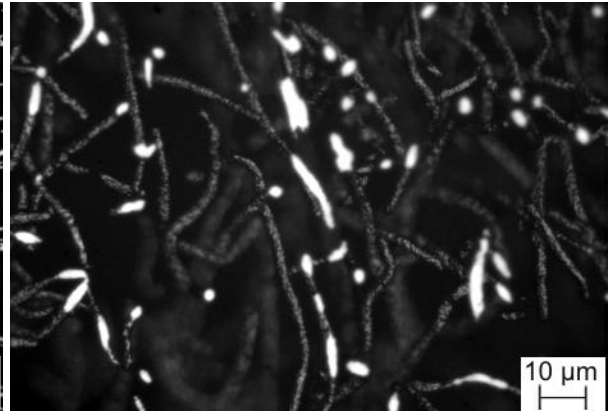


Bild 101: 3Y-TZ-E+5 vol.-% 316L ($\varnothing 1,5 \mu\text{m}$); Verteilung Unterhalb der Oberfläche

Relevant für die Einschätzung der späteren Eigenschaften sind Informationen über die Volumenverteilung solcher Feinstfasern in der Keramikmatrix. Dazu wurden computertomografische Untersuchungen am Institut für Aufbau- und Verbindungstechnik der Elektronik (IAVT) und dem Zentrum für mikrotechnische Produktion (ZmP) an der TU Dresden durchgeführt. Die Vorversuche mit der 3Y-TZ-E Matrix zeigten, dass durch das hohe Absorptionsvermögen der Matrix die Edelstahlfaser nicht aufgelöst werden konnte. Um die Verteilung dennoch nachzuweisen, wurde die 3Y-TZ-E Matrix durch eine weniger absorbierende Al_2O_3 -Matrix ersetzt. Die Herstellung der entsprechenden Probe erfolgte unter gleichen Bedingungen wie bei dem 3Y-TZ-E Verbundwerkstoff. Das Gefüge des Al_2O_3 -Verbundwerkstoffes mit 20 vol.-% 316L Faser ($\varnothing 8 \mu\text{m}$) zeigen Bild 102 und Bild 103.



Bild 102: Gefüge Al_2O_3 mit 20 vol.-% 316L Fasern ($\varnothing 8 \mu\text{m}$)

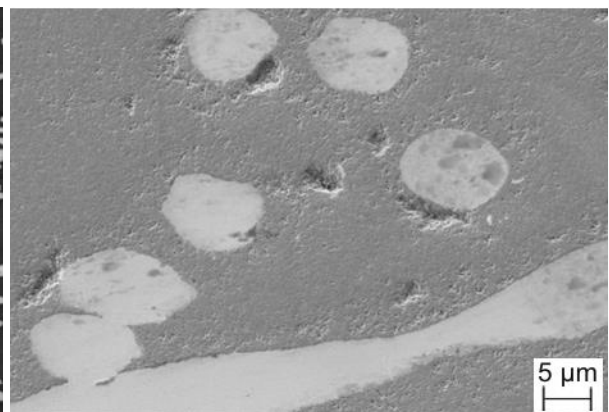


Bild 103: FESEM-Aufnahme Al_2O_3 mit 20 vol.-% 316L Fasern ($\varnothing 8 \mu\text{m}$)

In der Al_2O_3 -Matrix konnte die homogene Faserverteilung im Volumen nachgewiesen werden. Dies zeigt der Volumenschnitt von Al_2O_3 mit 20 vol.-% 316L Fasern ($\varnothing 8 \mu\text{m}$), Bild 104. Nach der

Auswertung der CT-Aufnahmen sind keine auffallenden Unterschiede in der Verteilung der Fasern im Probenvolumen erkennbar. Aufgrund des hohen Fasergehaltes von 20 vol.-% wird davon ausgegangen, dass die Fasern das Gefüge durchdringen und so Perkulationspfade bilden.

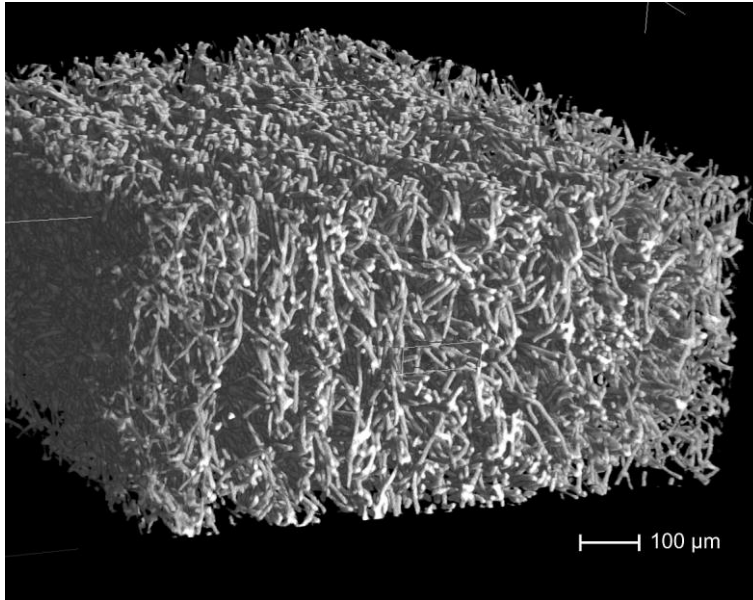


Bild 104: Volumenschnitt durch Al₂O₃ mit 20 vol.-% 316L

6.5.4 Elektrische Leitfähigkeit

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen nach der Vier-Punkt-Methode zeigen, dass es erst ab einem Faservolumengehalt von 10 % zu einer messbaren Leitfähigkeit kommt. Diese wird mit zunehmendem Faservolumengehalt größer. Die Ergebnisse der Messung sind in Abhängigkeit von Volumengehalt und Aspektverhältnis in Bild 105 dargestellt. Die eingezeichnete Grenzkurve aus der Literatur beschreibt die elektrische Leitfähigkeit eines Verbundwerkstoffes aus einer leitfähigen Faser in einer nicht leitenden Matrix. Es muss ein kritischer Faservolumengehalt in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis überschritten werden, um eine elektrische Leitfähigkeit im Verbundwerkstoff zu erreichen [105, 106]. Diese Abhängigkeit ist in einem Leitfähigkeitssprung zu beobachten. Bei den Untersuchungen zeigt sich dieser Leitfähigkeitssprung durch den drastisch sinkenden elektrischen Widerstand der Verbundwerkstoffe. Dieser sinkt von 526,3 mΩm (10 vol.-%-316L-Faser) auf 29,3 mΩm mit 20 vol.-% 316L-Fasern (Ø 8 µm). Die bereits bei der 10 vol.-% Probe auftretende Leitfähigkeit, obwohl unterhalb der theoretischen Grenzkurve, könnte durch bereits vereinzelt auftretenden Leitfähigkeitspfade der Fasern erklärt werden.

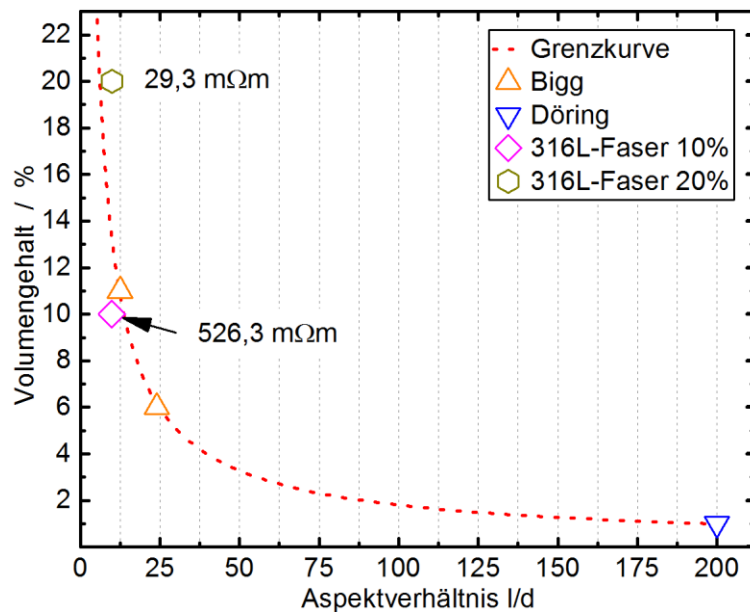


Bild 105: Ermittelte Grenzkurve aus Literatur für den kritischen Volumenanteil an elektrisch leitfähigen Fasern in nichtleitender Matrix, sowie Einordnung der eigenen Messwerte

6.5.5 Mechanische Eigenschaften

6.5.5.1. Vickershärte und Bruchzähigkeit

Die Ergebnisse der berechneten E-Moduln und des gemessenen E-Moduls des Faserverbundwerkstoffes mit der $\varnothing 8 \mu\text{m}$ Faser in der 3Y-TZ-E Matrix sind in Tabelle 26 dargestellt. Auch bei diesem Materialsystem zeigt sich mit steigendem Fasergehalt die Abnahme der berechneten ROM, Shear Lag-Modell (SL) sowie gemessenen (RFDA) E-Moduln.

Tabelle 26: Ergebnisse E-Modulbestimmung von TZ-3Y-E+316L-Fasern ($\varnothing 8 \mu\text{m}$);
¹berechnet; ²gemessen

TZ-3Y-E + 316L-Gehalt	E-Modul		
	ROM ¹ [GPa]	SL ¹ [GPa]	RFDA ² [GPa]
5 vol.-%	204	202	200
10 vol.-%	203	201	195
20 vol.-%	201	198	189

Sehr deutlich zeigt sich an dieser Stelle die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Berechnungsmodelle. Dies kann auf die sehr feinen, kurzen Fasern zurückgeführt werden. Ein Unterschied fällt hingegen im Vergleich zu den gemessenen Moduln durch die RFDA Analyse auf. Diese sind geringer als die berechneten Moduln. Ein wesentlicher Einfluss auf den E-Modul im shear-lag Modell ist das Aspektverhältnis s der verwendeten Fasern. Durch die mögliche Längencharakterisierung der $\varnothing 8 \mu\text{m}$ Fasern ist eine sehr genaue Berechnung des shear-lag Moduls möglich. Der jeweilige Modul wurde in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis, das sich aus der Längenverteilung

ergibt (l_{10} , l_{50} , l_{90}), berechnet. Aus den gemessenen Aspektverhältnissen konnten keine Übereinstimmungen des shear-lag Modells mit den gemessenen RFDA-Moduln erreicht werden. Eine alternative Herangehensweise war das Anpassen des Aspektverhältnisses an die entsprechenden RFDA-Ergebnisse. Mit einem gefitteten Aspektverhältnis von $s = 2,4$ konnte eine Übereinstimmung aller Volumengehalte vom berechneten zum gemessenen E-Modul erreicht werden. Das Aspektverhältnis würde einer Faserlänge von $19 \mu\text{m}$ entsprechen. Eine Erklärung für diese geringe Faserlänge wären die unterschiedlichen Faserorientierungen im Verbundwerkstoff die sich auf die reale Messung auswirken. Den Zusammenhang und Vergleich verdeutlicht Bild 106.

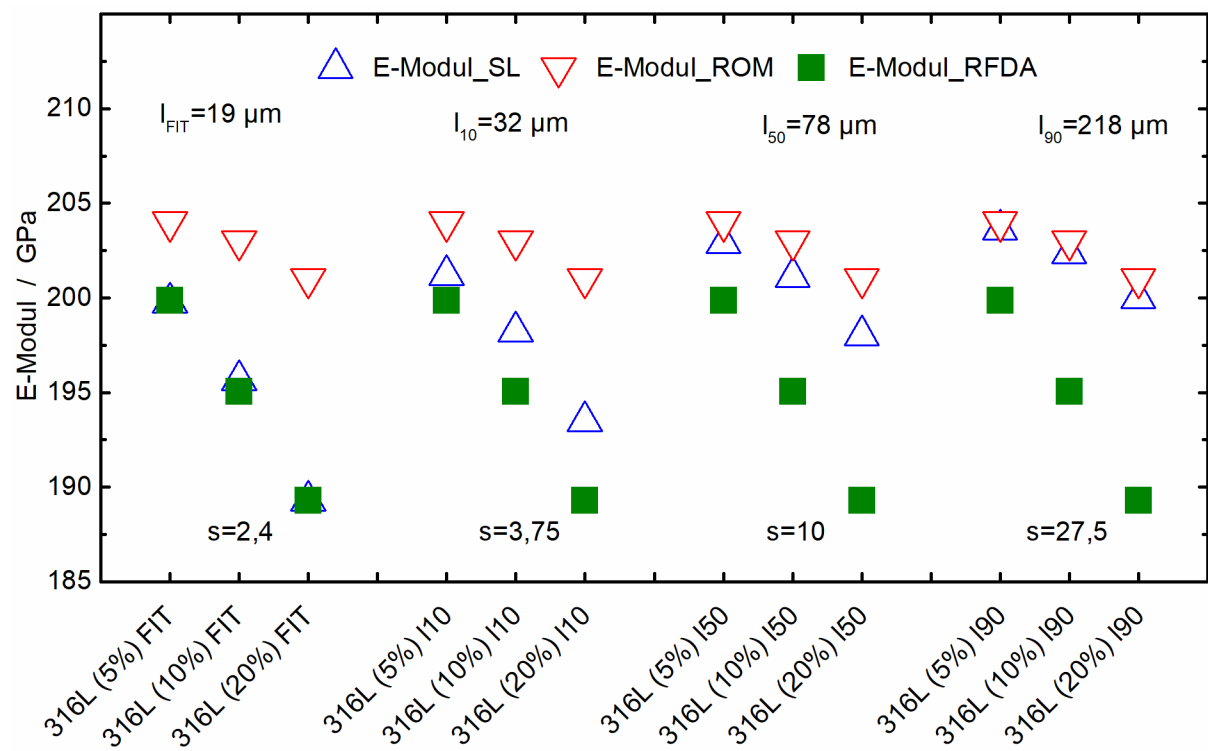


Bild 106: Bestimmung der wirksamen Faserlänge im 316L Faserverbundwerkstoff ($\varnothing 8 \mu\text{m}$)

Aus der Darstellung geht die Übereinstimmung aus dem gemessenen RFDA-E-Modul und dem gefitteten shear-lag Modell hervor. Es kann von einer unregelmäßigen Form der Kurzfasern ausgegangen werden. Dies zeigten auch bereits die Gefügebildungen. Es wird angenommen, dass nicht die gesamte Länge der Kurzfasern einen Einfluss auf die Verbundwerkstoffeigenschaften hat, sondern eher eine wirksame Faserlänge eine wesentliche Rolle spielt.

Ein Nachteil dieser Faserverbundwerkstoffe für die Charakterisierung der Eigenschaften ist, dass die Bestimmung der Härte und Bruchzähigkeit nicht mehr durch die Eindringmethode erfolgen kann. Die Gründe liegen im Ausbrechen der Ränder beim Einbringen des Härteeindrucks und im starken Einfluss der Rissverzweigung durch die Verstärkungsphase an den Ecken des Eindrucks. Es können keine normgerechten Härteeindrücke erzeugt und zum anderen keine Risslängen bestimmt werden, dies zeigt Bild 107 und Bild 108.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen durch die Wechselwirkungen der Fasern mit den Rissen ein großes Potenzial für die Erhöhung der Bruchzähigkeit von Keramiken. Die einzige Möglichkeit zur Bestimmung der Bruchzähigkeit ist daher die SEVNB-Methode.

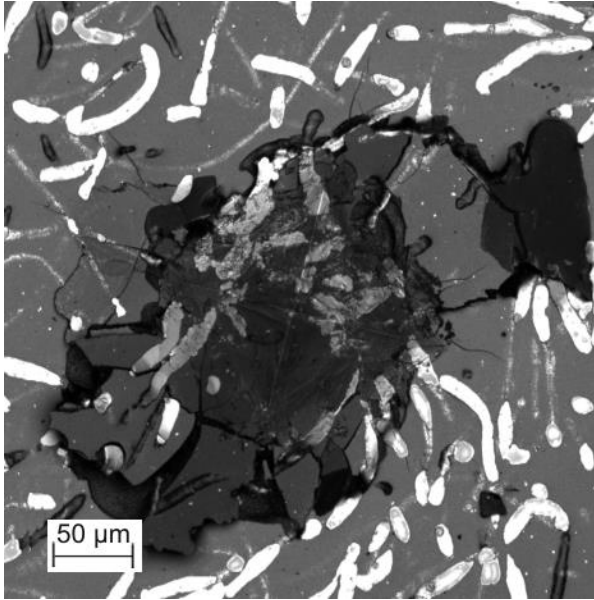


Bild 107: ausgebrochener Härteeindruck;
3Y-TZ-E+ 20 vol. % 316L (Ø 8 µm)

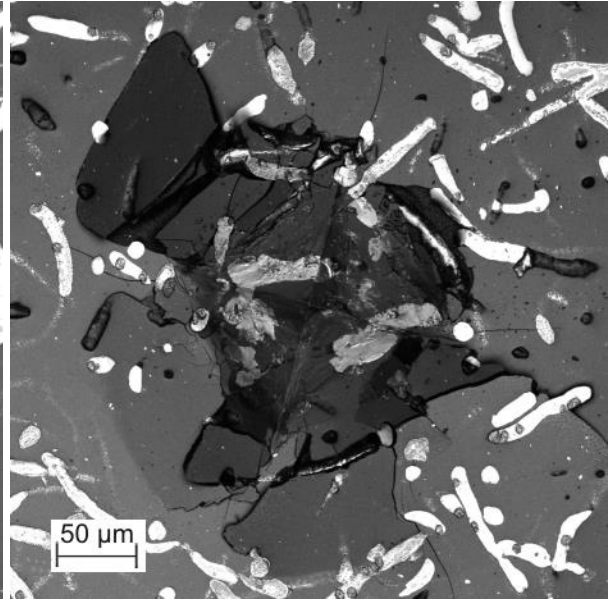


Bild 108: ausgebrochener Härteeindruck;
3Y-TZ-E+ 20 vol. % 316L (Ø 8 µm)

Für die Ermittlung der Bruchzähigkeit mit der SEVNB-Methode wurden Proben mit 5, 10 und 20 vol.-% 316L Fasern (Ø 8 µm) und zusätzlich zur Untersuchung des Einflusses des Faserdurchmessers eine Probe mit 10 vol.-% 316L Fasern (Ø 1,5 µm) hergestellt und geprüft.

Die Ergebnisse des SEVNB-Versuchs der 3Y-TZ-E-Matrix mit unterschiedlichen Fasergehalten und -durchmessern sind in Tabelle 27 dargestellt:

Tabelle 27: Ergebnisse der SEVNB Bruchzähigkeit für TZ-3Y-E+316L-Fasern

Bruchzähigkeit SEVNB		
TZ-3Y-E + 316L-Fasern	$K_{IC,SEVNB}$ [MPa \sqrt{m}]	s_x
0 vol.-%	12,9	1,6
5 vol.-% (Ø 8 µm)	5,9	0,3
10 vol.-% (Ø 8 µm)	5,7	0,3
20 vol.-% (Ø 8 µm)	5,1	0,3
10 vol.-% (Ø 1,5 µm)	5,4	0,3

Die ermittelten Bruchzähigkeiten entsprechen nicht den Erwartungen, die die Wechselwirkungen der Risse mit den Fasern in den Indenterversuchen vermuten ließen. Es kommt bei den faserverstärkten (Ø 8 µm) Verbundwerkstoffen zu einer Reduzierung der Bruchzähigkeit mit steigendem Fasergehalt bei gleichbleibender Standardabweichung. Es zeigt sich bei gleichem Volumengehalt

eine geringere Bruchzähigkeit für die Probe mit den feineren Fasern. Im Vergleich zum 20 vol.-% der $\varnothing 8 \mu\text{m}$ Faser ist die Bruchzähigkeit der 10 vol.-% Probe mit den feineren Fasern größer.

Eine Besonderheit tritt ab einem Faservolumengehalt von 10 % der $\varnothing 8 \mu\text{m}$ Fasern auf. Die Proben brechen nicht mehr vollständig im SEVNB-Versuch. Die Matrix bricht spröde, die Fasern in der Bruchfläche überbrücken hingegen den Riss. Für die Bruchflächenuntersuchungen mussten die Proben manuell zerrissen werden. Dieses Verhalten weist auf eine gewisse Versagenstoleranz gegenüber dem Sprödbbruch hin. Diese Restfestigkeit könnte in sicherheitsrelevanten Bauteilen genutzt werden, um die Bauteile trotz des Versagens zusammen zu halten.

6.5.5.2. Biegebruchfestigkeit

Die ermittelten Biegebruchfestigkeiten des 4-Punkt-Biegeversuchs sind in Tabelle 28 dargestellt.

Tabelle 28: Ergebnisse der Biegebruchfestigkeit von TZ-3Y-E+316L-Fasern

Biegebruchfestigkeit		
TZ-3Y-E + 316L-Fasern	σ [MPa]	s_x
0 vol.-%	1210	6,3
5 vol.-% ($\varnothing 8 \mu\text{m}$)	427	82
10 vol.-% ($\varnothing 8 \mu\text{m}$)	395	46
20 vol.-% ($\varnothing 8 \mu\text{m}$)	356	19
10 vol.-% ($\varnothing 1,5 \mu\text{m}$)	554	40

Es zeigt sich für die Verbundwerkstoffe mit der $\varnothing 8 \mu\text{m}$ Faserverstärkung eine Reduzierung der Biegebruchfestigkeit mit steigendem Fasergehalt. Bei gleichem Fasergehalt ist die Biegebruchfestigkeit der Probe mit $\varnothing 1,5 \mu\text{m}$ Fasern deutlich größer. Im Folgenden sind Aufnahmen der Bruchflächen von Verbundwerkstoffen mit einer $\varnothing 8 \mu\text{m}$ Faserverstärkung dargestellt.

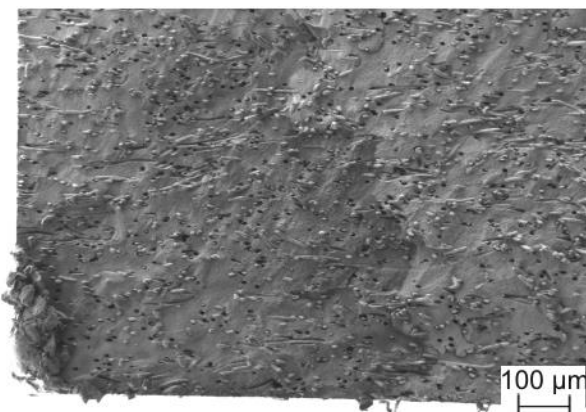


Bild 109: Bruchfläche in 3Y-TZ-E +20 vol.-% 316L-Fasern ($\varnothing 8 \mu\text{m}$)

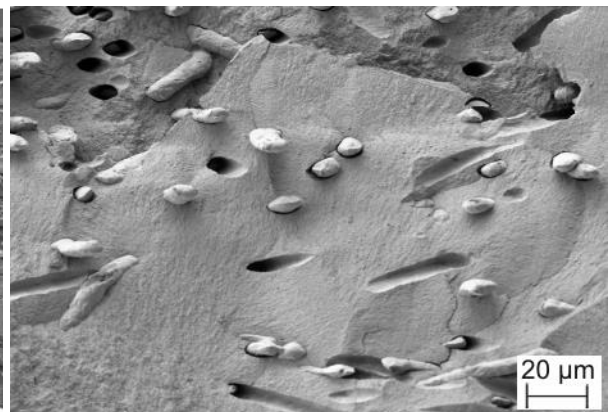


Bild 110: Bruchfläche von 3Y-TZ-E mit 10 vol.-% 316L-Fasern ($\varnothing 8 \mu\text{m}$)

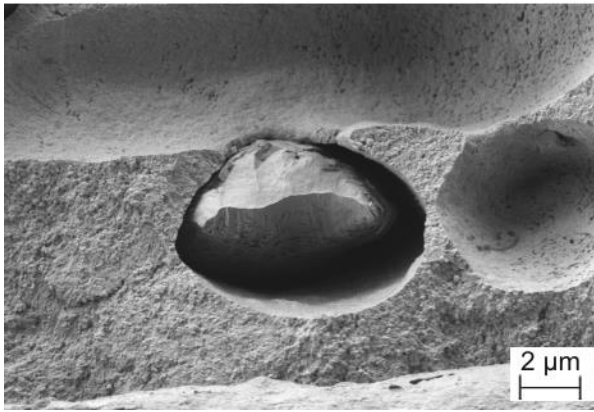


Bild 111: Plastisch deformierte 316L-Faser (Ø 8 µm) in 3Y-TZ-E + 20 vol.-% 316L-Fasern

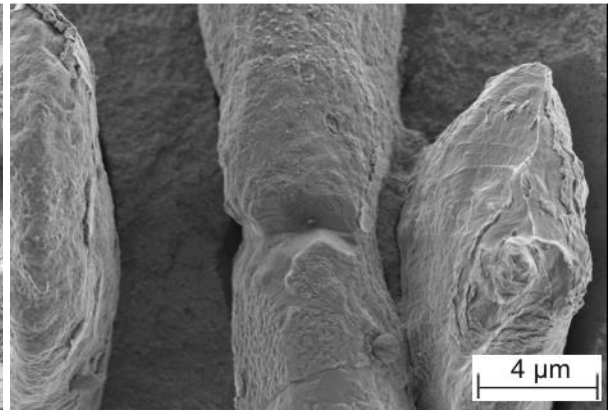


Bild 112: Beginnende Einschnürung an Ø 8 µm Faser in 3Y-TZ-E + 20 vol.-% 316L-Fasern

Bei allen Faservolumengehalten sind plastische Deformationen der Fasern zu erkennen, siehe Bild 110 bis Bild 112. Dies ist deutlich an den Einschnürungen der Fasern zu erkennen. Die plastische Verformung ist zum einen durch den Kraftschluss von Faser und Matrix möglich. Zum anderen ermöglicht die unregelmäßige Form der Faser ein zusätzliches Verhaken in der Matrix. Bricht die Matrix, wird ein Teil der Belastung weiterhin durch die Fasern getragen und die Bruchflächen dadurch zusammengehalten. Das Faserversagen tritt auf, sobald das plastische Deformationsvermögen der Faser erschöpft ist.

Der gleiche Versagensmechanismus zeigt sich auch bei den feineren (Ø 1,5 µm) Fasern, siehe Bild 113 und Bild 114. Die Matrix versagt durch den interkristallinen Spaltbruch.

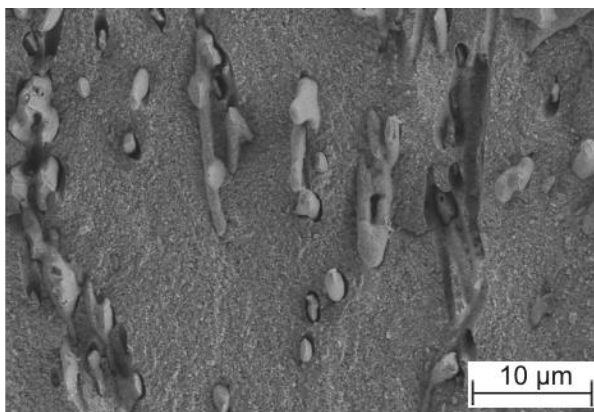


Bild 113: Bruchfläche 3Y-TZ-E+10 vol.-% 316L-Fasern (Ø 1,5 µm)

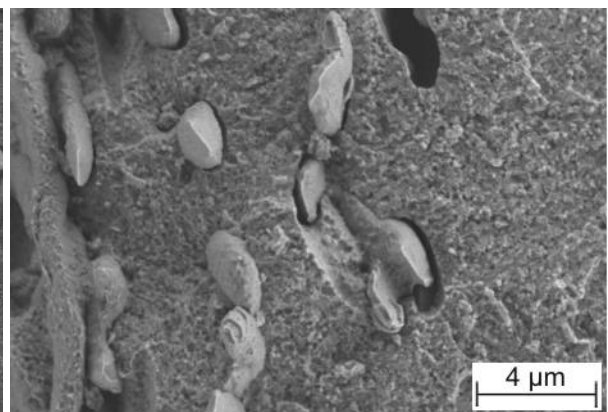


Bild 114: Deformierte 316L-Fasern (Ø 1,5 µm) in 3Y-TZ-E+10 vol.-% 316L-Fasern

Um die plastische Deformation der Fasern nachzuweisen, wurden die Faserenden nach der Aufbereitung mit den verjüngten Faserenden nach dem Bruch verglichen, siehe Bild 115 bis Bild 118.

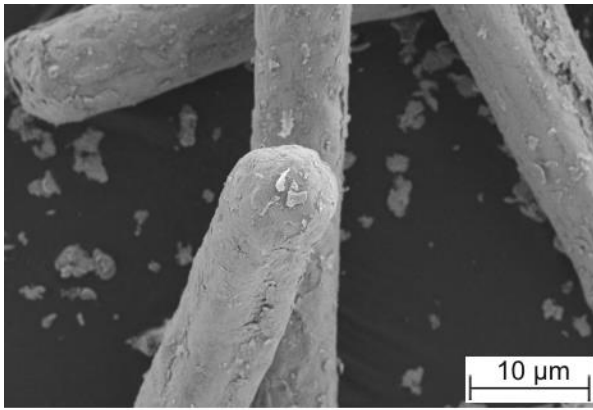


Bild 115: Ø 8 µm Faserenden nach Aufbereitung

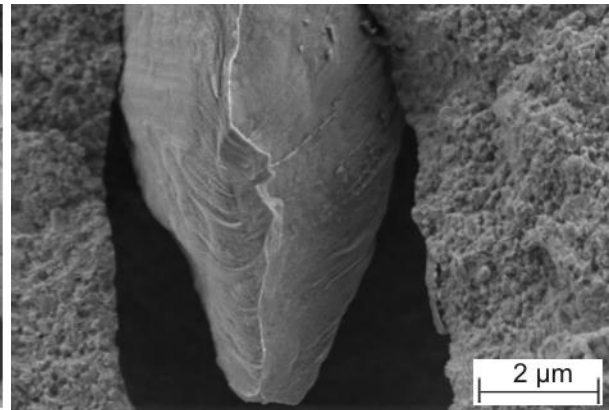


Bild 116: Plastisch deformierte Ø 8 µm Faser

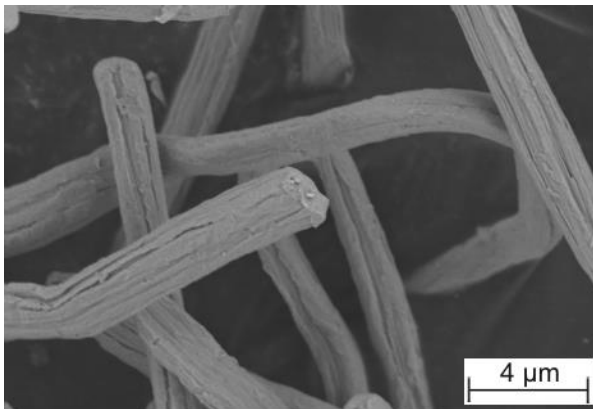


Bild 117: Ø 1,5 µm Faserenden nach Aufbereitung

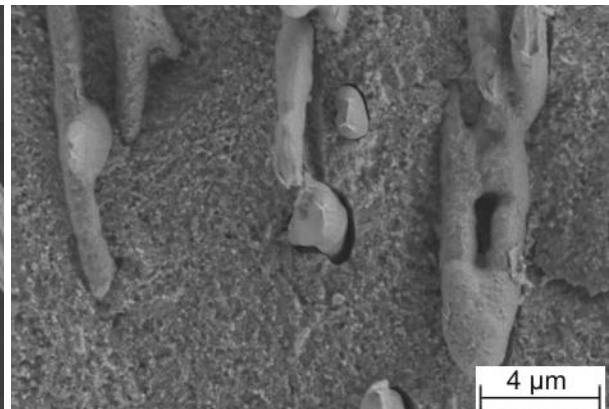


Bild 118: Plastisch deformierte Ø 1,5 µm Fasern

Die Abbildungen zeigen deutlich die Veränderung der Faserenden vom Ausgangszustand und der Faserverformung durch den Bruch. Die Fasern werden in der Bruchfläche auseinandergezogen und so entstehen die Einschnürungen der Fasern. Nach dem duktilen Versagen der Faser bleibt ein Grat, wie Bild 116 und Bild 118 zeigt. Dieser Mechanismus ist unabhängig von dem Faserdurchmesser und kann bei beiden verwendeten Faserdurchmessern beobachtet werden.

Um weitere Aussagen zum Einfluss des Faserdurchmessers auf die mechanischen Eigenschaften treffen zu können wurde ein weiterer Kontrollversuch durchgeführt. Zur Anwendung kamen 66 µm dicke 316L-Kurzfasern. Diese Fasern wurden durch Schmelzextraktion am Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) Dresden hergestellt und weisen eine mittlere Länge von 8,7 mm ($\pm 1,39$ mm) auf. Dies entspricht einem l/d-Verhältnis von ca. 132. Aufgrund dieses Verhältnisses war die Dispergierung nicht mehr möglich, da die Fasern verigelten. Die Herstellung des Verbundwerkstoffes erfolgte demnach schrittweise. In die Matrice wurde zuerst eine Schicht 3Y-TZ-E eingefüllt und verteilt. Danach erfolgte das Einrieseln der Fasern, bis eine vollständige Fläche mit Kurzfasern entstand. Anschließend wurde die Matrice mit einer definierten Masse an 3Y-TZ-E aufgefüllt und letztendlich heißgepresst. Das Verhältnis aus den Massen von 3Y-TZ-E und den Fasern ergab einen 316L-Faservolumengehalt von 2,5 vol.-%, bezogen auf die gesamte Probe. Ein höherer Gehalt war aufgrund der Schüttdichte der Fasern

nicht möglich. Durch diese Herstellung entstand ein Gradientenverbundwerkstoff. Die $\varnothing 66 \mu\text{m}$ Fasern befinden sich in der Mitte des Verbundwerkstoffes, zwischen reinem 3Y-TZ-E.

An dieser Probe erfolgten nur Untersuchungen zur Bruchzähigkeit durch den SEVNB-Versuch sowie die Ermittlung der Biegebruchfestigkeit. Es konnte eine Bruchzähigkeit von $4,37 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ($\pm 0,34 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) und Biegebruchfestigkeit von $344,7 \text{ MPa}$ ($\pm 36,2 \text{ MPa}$) bestimmt werden. Die Werte liegen demnach im Bereich eines Verbundwerkstoffes mit $\varnothing 8 \mu\text{m}$ Edelstahlfasern bei einem Volumengehalt von 20 %.

Die plastische Deformation der Fasern ist in den Aufnahmen der Bruchflächen (Bild 119, Bild 120) zu erkennen. Die Matrix bricht spröde und die Bruchflächen werden von den Fasern zusammengehalten. Wenn der Bruch relativ nah an den Faserenden verläuft, werden diese Faserenden aus der Bruchfläche der Matrix herausgezogen.

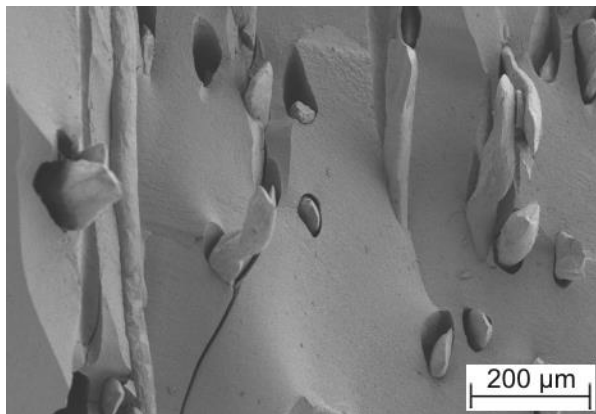


Bild 119: Bruchfläche 3Y-TZ-E +2,5 vol.-% 316L-Fasern ($\varnothing 66 \mu\text{m}$)

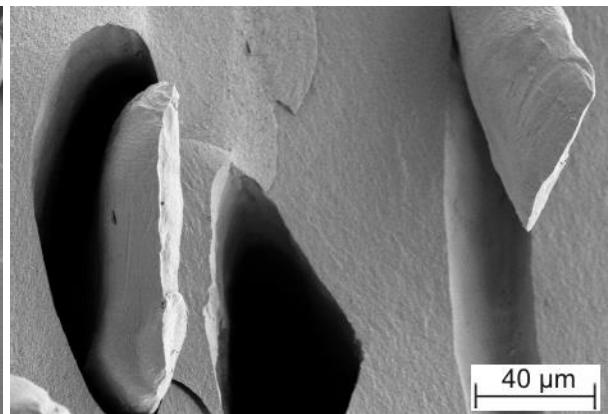


Bild 120: Plastisch deformierte Fasern ($\varnothing 66 \mu\text{m}$) in 3Y-TZ-E +2,5 vol.-% 316L-Fasern

7 Diskussion

Eine vollständige Verdichtung für alle hergestellten Verbundwerkstofftypen mit unterschiedlichen Metallen sowie Metallgehalten konnte erreicht werden. Die gemessenen Dichten der Verbundwerkstoffe liegen in allen Variationen deutlich über 99 % der theoretischen Dichte. Mikroporosität zeigt sich in den Zwickeln der Keramikkörner oder in der Grenzfläche zwischen der Matrix und den metallischen Partikeln oder Fasern.

An den Rissspitzen, die durch die Indentermethode zur Bestimmung der Bruchzähigkeit entstanden sind, konnten die Wechselwirkung der unterschiedlichen Metallpartikel und Fasern analysiert werden. Für die unterschiedlichen Metallpartikel (Mo, Nb, Ni) zeigen sich ähnliche Wechselwirkungen mit dem Riss. Der Risspfad wurde durch das Einlaufen des Risses in die Grenzfläche zwischen Keramikmatrix und Partikel verlängert. Der Riss konnte zum anderen auch in der Grenzfläche von Keramik zu Metallpartikel gestoppt werden. Unter besonderen Bedingungen, wie die Lage zur Rissrichtung und Größe des Metallpartikels, war das Eindringen des Risses in Metallpartikel möglich. Die Rissenergie konnte durch die plastische Deformation des Partikels abgebaut werden.

Eine Abstoßung oder Anziehung der Risse durch Spannungsfelder um die Metallpartikel aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten oder E-Moduln konnte nicht beobachtet werden.

Bei den faserverstärkten Verbundwerkstoffen wurden Rissverzweigungen beobachtet. Ab einem Volumengehalt von 10 % zeigten sich zusätzlich Rissbrückeneffekte, indem die Rissflanken durch die Fasern zusammen gehalten wurden. Ebenfalls konnte unabhängig vom Faserdurchmesser und Fasergehalt die plastische Deformation der Fasern beobachtet werden.

Bei der Ermittlung der Bruchzähigkeit durch die Indentermethode zeigte sich für alle Metalladditive eine Erhöhung der Bruchzähigkeit gegenüber dem Matrixmaterial. Dies stellt Bild 121 deutlich dar. Die höchste Bruchzähigkeit der partikelverstärkten Verbundwerkstoffe wird von den Ni haltigen erreicht, gefolgt von Mo, Nb und 316L. Aufgrund der minimalen Wechselwirkungen zwischen dem Riss und den 316L-Partikeln bei der Rissausbreitung im Matrixmaterial weist dieser Verbundwerkstoff die geringste Bruchzähigkeit auf.

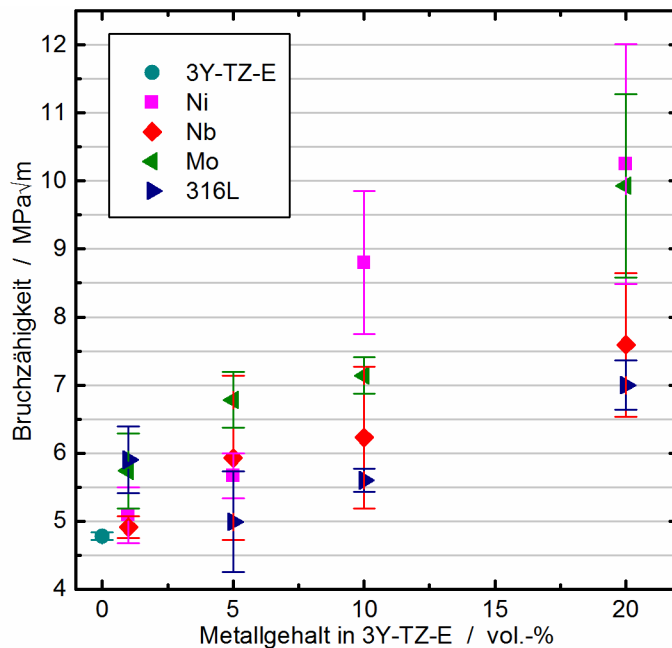


Bild 121: K_{IC}-Ergebnisse über Indentermethode aller Verbundwerkstofftypen im Vergleich

Quinn et al. empfehlen, dass die Indentermethode nicht mehr für die Bruchzähigkeitsprüfung von keramischen Materialien genutzt wird [107]. Begründet wird dies mit der Tatsache, dass bisher nicht vollständig beschrieben werden kann, was tatsächlich bei dieser Werkstoffprüfung gemessen wird. Die erreichten Werte der Bruchzähigkeit in dieser Arbeit sind daher als Ergebnisse einer Sichtung einzuordnen. Folglich wurde anhand der erreichten Werte eine Auswahl an Werkstoffsystemen für die exakte Bestimmung der mechanischen Eigenschaften getroffen. Diese erfolgt für die Biegebruchfestigkeit mit dem 4-Punkt-Biegebruchversuch sowie der Bestimmung der Bruchzähigkeit mit der SEVNB-Methode.

Die Ergebnisse der Biegebruchfestigkeit und Bruchzähigkeit nach der SEVNB-Methode zeigen, dass die Energiedissipation durch Wechselwirkungen mit Partikeln oder Fasern in jedem Fall so gering sind, dass keine Festigkeits- oder Bruchzähigkeitserhöhung im Vergleich zum Matrixmaterial ermittelt werden konnte. Dies wird in Bild 122 deutlich dargestellt. Für die Ni-, Mo- und Nb-partikelverstärkten Verbundwerkstoffe zeigt sich ein ähnliches Niveau der erreichten Biegebruchfestigkeit und Bruchzähigkeit. Für diese Betrachtung wird der Ausreißer 3Y-TZ-E+20 vol.-% Ni, aufgrund des Perkulationsgefüges, durch die schlechte Dispergierung während der Aufbereitung, nicht berücksichtigt. Die Perkulation der Ni-Partikel wurde durch die elektrische Leitfähigkeit und die Gefügaufnahmen nachgewiesen. Werden die Perkulationsgefüge unterschiedlicher Verbundwerkstoffe miteinander verglichen (3Y-TZ-E+20 vol.-% Ni, 3Y-TZ-E+10 vol.-% 316L (Fasern Ø 8 µm), 3Y-TZ-E+20 vol.-% 316L (Fasern Ø 8 µm)), wird eine ähnliche Größenordnung der Bruchzähigkeit festgestellt. Die größte Biegebruchfestigkeit und Bruchzähigkeit der metallpartikelverstärkten Verbundwerkstoffe wird mit 316L-Partikeln erreicht.

Mit steigendem Volumengehalt der Partikel sinken analog zu den Ni-, Mo- und Nb-Metallpartikeln die mechanischen Kennwerte.

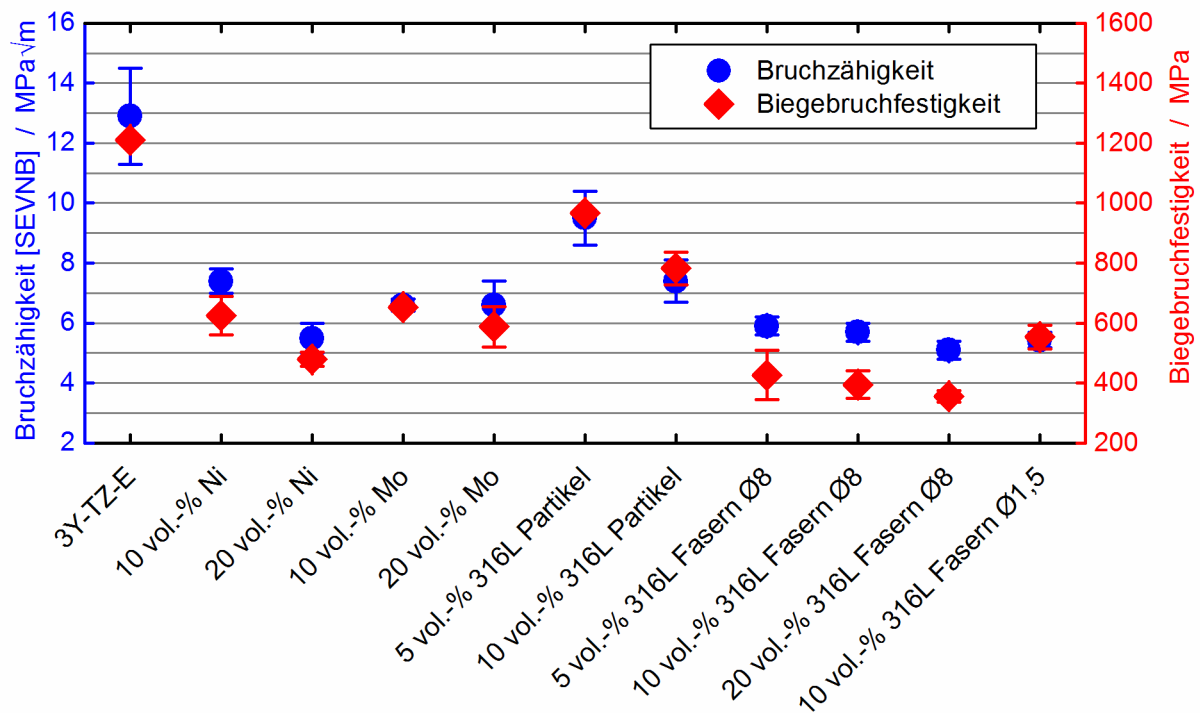


Bild 122: Mechanische Eigenschaften der Verbundwerkstoffe im Vergleich

Es zeigt sich für die faserverstärkten Werkstoffe mit Ø 8 µm Fasern eine Reduzierung der Biegebruchfestigkeit mit steigendem Fasergehalt. Im Vergleich von Verbundwerkstoffen mit unterschiedlichen Faserdurchmessern weisen die Ø 1,5 µm Fasern eine deutlich höhere Biegebruchfestigkeit auf. Die feinsten Fasern wirken demnach festigkeitserhöhend.

Im Vergleich zu den 316L-Fasern zeigt die Partikelverstärkung eine höhere Festigkeit und Bruchzähigkeit.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Bruchzähigkeit unabhängig vom Metall und der Morphologie (Partikel, Faser) von 4,3 bis maximal 9,5 MPa√m reicht. Die Biegebruchfestigkeit liegt zwischen 345 bis 967 MPa. Zudem ist die Reduzierung der mechanischen Eigenschaften mit steigendem Metallgehalt bei allen Verbundwerkstoffen zu beobachten.

Faber und Evans haben ermittelt, dass der Anteil der Rissablenkung nur von der Form und dem Volumengehalt der Verstärkung abhängt und nicht von der Partikelgröße. Das entwickelte Modell basiert auf einem reinen geometrischen Ansatz und ignoriert lokale Spannungen um die Verstärkungsphase. Der Einfluss der Eigenspannung müsste zur Vollständigkeit separat diskutiert werden. Den größten Effekt für die Erhöhung der Zähigkeit durch die Rissablenkung zeigt nach Faber und Evans eine zylindrische (Faser) Morphologie mit einem sehr großen Aspektverhältnis. Dies führte

zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit um das Vierfache. Weniger effektiv hingegen sind scheibenförmige Partikel und der geringste Beitrag zur Zähigkeitserhöhung wurde mit sphärischen Partikeln ermittelt [67, 68]. Das Modell sagt ein Ansteigen der Bruchzähigkeit mit zunehmendem Volumenanteil bis 20 vol.-% voraus. Für die theoretisch maximal erreichbare Bruchzähigkeitserhöhung mit sphärischen Partikeln müssen sich diese fast gegenseitig berühren, begründet durch den notwendigen Ablenkwinkel des Risses. Bei dieser Betrachtung muss berücksichtigt werden, dass die zähigkeits- und festigkeitserhöhenden Mechanismen simultan stattfinden und eine exakte Bestimmung der Anteile fast unmöglich ist und nur eine Abschätzung erlaubt [79].

Mit der ermittelten Biegebruchfestigkeit und Bruchzähigkeit der Verbundwerkstoffe kann durch Umstellen der Gleichung (2.11) eine kritische Defektgröße a , berechnet werden. Der Fehler für die Defektgröße ergibt sich durch die Fehlerfortpflanzung aus der Bestimmung von der Biegebruchfestigkeit und Bruchzähigkeit. Die kritischen Defektgrößen sind in Bild 123 dargestellt.

$$a = \frac{\left(\frac{K_{IC}}{\sigma}\right)^2}{\pi} \quad (7.1)$$

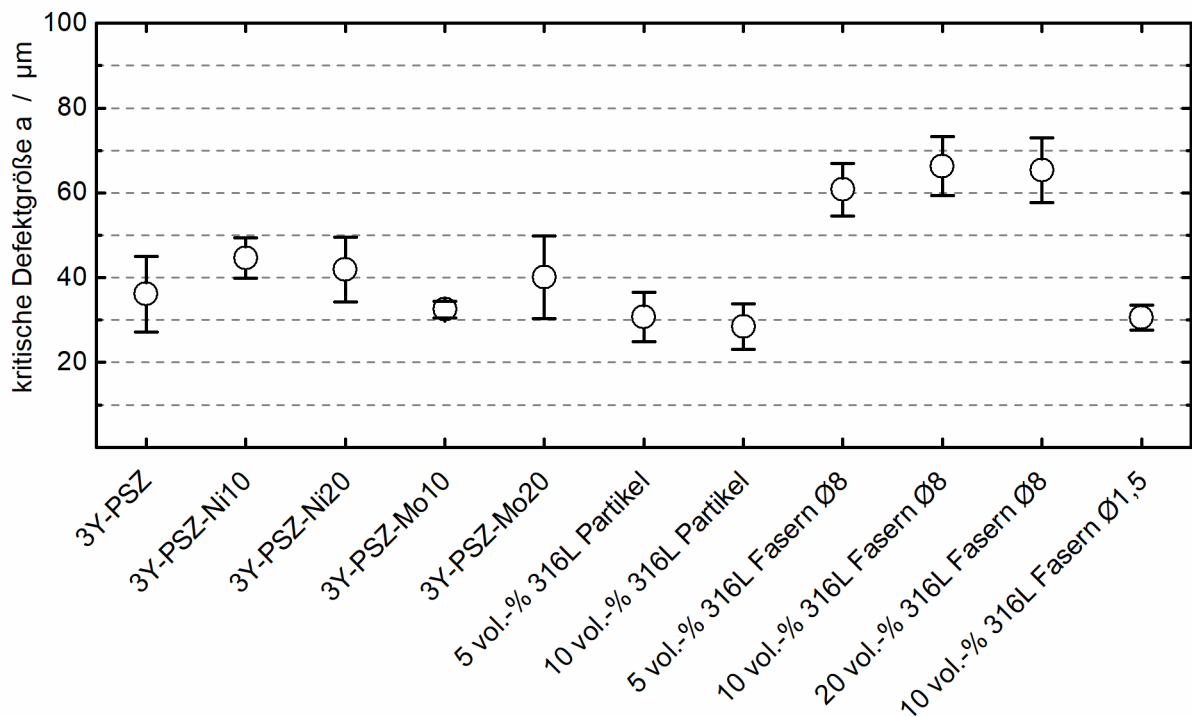


Bild 123: Kritische Defektgrößen der verschiedenen Verbundwerkstofftypen

Der Einfluss der Biegebruchfestigkeit auf die Defektgröße wird in Bild 123 deutlich. Die erreichbare Biegebruchfestigkeit hängt von vorhanden Defekten und deren Größe ab. Dieses Verhalten ist deutlich bei dem kurzfaserverstärkten Verbundwerkstoff mit Ø 1,5 μm Fasern zu beobachten. Die Biegebruchfestigkeit erhöht sich im Vergleich zu anderen faserverstärkten Verbundwerkstoffen um fast ein Drittel.

Für die partikelverstärkten Werkstoffe mit Ni, und Mo zeigt sich, dass diese unabhängig von der metallischen Verstärkung im gleichen Defektgrößenbereich liegen wie die Matrix.

Eine Einordnung oder Vergleich der erreichten Eigenschaften der partikel- bzw. neuartigen kurzfaserverstärkten Verbundwerkstoffe mit dem Stand der Technik ist sehr schwer. Zum einen gibt es nur wenige vergleichbare Materialkombinationen im partikelverstärkten Bereich, zum anderen liegen unterschiedliche Messmethoden der Eigenschaften vor, die eine Vergleichbarkeit nicht zulassen. Es kann als Beispiel die Bestimmung der Bruchzähigkeit angeführt werden. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, ergeben die verwendeten zwei Bestimmungsmethoden deutlich unterschiedliche Werte. Ein weiterer Grund für den Verzicht des Vergleiches der Bruchzähigkeit nach der Indentermethode ist, dass die Bestimmung bzw. Berechnung der Bruchzähigkeit auf der Härte basiert. Ein Vergleich von Härtewerten und Eindrücken unter Verwendung unterschiedlicher Prüflasten ist unzulässig.

Die folgenden Beispiele sollen den schwierigen Vergleich und die Einordnung der erreichten Messdaten verdeutlichen.

Wildan [108] ermittelte für drucklos gesintertes 3Y-TZP eine Härte von HV5 1375. Die Bruchzähigkeit wurde auch mit der Indentermethode bestimmt, jedoch mit einer anderen Formel als in dieser Arbeit berechnet. Daraus ergibt sich für das Matrixmaterial eine Bruchzähigkeit von $5,89 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Im Vergleich zu den eigenen Ergebnissen des Matrixwerkstoffes liegen diese in einer ähnlichen Größenordnung (HV20 1306; $4,8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$). Im Weiteren wurde 3Y-TZP mit Cr, Fe und AISI 316 Partikeln verstärkt (10 und 25 vol.-%) und die mechanischen Eigenschaften bestimmt. Die erreichten Ergebnisse zeigen bei allen metallverstärkten Verbundwerkstoffen eine Zunahme, der durch die Indentermethode bestimmten Bruchzähigkeit. Der Grund könnte in der geringeren Prüfkraft bei der Bestimmung der Härte (HV5) liegen. Durch die geringeren Kräfte könnten die Risse eher mit den Metallpartikeln in Wechselwirkung treten als bei höheren Prüfkraften. Dadurch ergeben sich kürzere Risslängen, die in der Berechnung zu einer höheren Bruchzähigkeit führen könnten. Wildan berechnet eine Steigerung der Matrix-Bruchzähigkeit von $5,89 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ auf $6,26 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für 25 vol.-% AISI 316; $7,05 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für 25 vol.-% Cr und $7,74 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für 25 vol.-% Fe. Eine Ermittlung der Bruchzähigkeit nach der SEVNB-Methode wurde nicht durchgeführt.

Die Bestimmung der Biegebruchfestigkeit erfolgte durch den 4-Punkt-Biegeversuch. Unterschiede zu dieser Arbeit sind die kleinere Probengeometrie ($3 \times 4,5 \times 23 \text{ mm}$) und höhere Prüfgeschwindigkeit ($0,5 \text{ mm/min}$). Wildan erhält im Vergleich tendenziell um die Hälfte geringere Biegebruchfestigkeiten als in dieser Arbeit wie z. B. 692 MPa für 3Y-TZP. Die Biegebruchfestigkeiten der metallverstärkten Verbundwerkstoffe reduzieren sich drastisch im Vergleich zur Matrix auf: $432,5 \text{ MPa}$ für 25 vol.-% Fe; 348 MPa für 25 vol.-% Cr und $186,6 \text{ MPa}$ für 25 vol.-% AISI 316.

Die Gemeinsamkeit der Ergebnisse von Wildan und dieser Arbeit ist die Abnahme der Biegebruchfestigkeit mit steigendem Metallgehalt.

Nawa et al. [55] untersuchten das mechanische Verhalten von 3Y-TZP mit Mo-Nanopartikeln. Das Ziel der Arbeit waren metallische Durchdringungsfüge bei hohen Mo-Gehalten, um die mechanischen Eigenschaften zu erhöhen. Die Ø 46 mm Proben wurden ebenfalls heißgepresst, jedoch zwischen 1400 und 1600 °C und 30 MPa. Der E-Modul wurde mit der RFDA-Methode, die Härte (HV20 / 196,1 N) und Bruchzähigkeit durch die Indentermethode bestimmt und mit den Ergebnissen des SEVNB-Versuches verglichen. Der größte Unterschied zu dieser Arbeit ist der Versuchsaufbau zur Bestimmung der Biegebruchfestigkeit und Bruchzähigkeit (SEVNB). Es wurde der 3-Punkt-Biegeversuch mit einer Prüfgeschwindigkeit von 0,5 mm/min genutzt. Die verwendete Probengeometrie (3x4x40 mm) weicht nur gering von der Probengröße in dieser Arbeit ab. Die ermittelten Ergebnisse sind im Vergleich zu dieser Arbeit in Tabelle 29 dargestellt. Nawa et al. geben die Härtewerte in GPa an, für eine Vergleichbarkeit werden daher die in dieser Arbeit bestimmten Härtewerte nach [109] mit dem Faktor 9,807 multipliziert und so in GPa überführt.

Tabelle 29: Vergleich der Materialeigenschaften von 3Y-TZP/Mo mit Nawa et al. [55]

	3Y-TZP		10 vol.-% Mo		20 vol.-% Mo	
	Nawa	Franke	Nawa	Franke	Nawa	Franke
σ_f [MPa]	1100	1210	1200	653	1450	588
$K_{IC, SEVNB}$ [MPa\sqrt{m}]	4,8	12,9	5,2	6,6	6,1	6,6
HV [GPa]	12,2	12,7	11,1	8,2	9,4	9,8
E-Modul [GPa]	205	205	219	214	238	218

Die Biegebruchfestigkeit zeigt im Vergleich unterschiedliche Tendenzen. Bei Nawa et al. steigt diese mit zunehmendem Mo-Gehalt, wohingegen in dieser Arbeit die Biegebruchfestigkeit um die Hälfte abnimmt. Die weit höheren Biegebruchfestigkeiten können an dem 3-Punkt-Biegeversuch liegen, da durch das geringere belastete Probenvolumen höhere Festigkeiten im Vergleich zum 4-Punkt-Biegeversuch erreicht werden. Nawa et al. beobachteten bei der Bestimmung der Bruchzähigkeit bis 30 vol.-%, dass die Ergebnisse unabhängig von der Messmethode sehr eng zusammen liegen. Ab 30 vol.-% steigt jedoch die Bruchzähigkeit nach der Indentermethode unerklärlich stark auf ca. 18 MPa \sqrt{m} für 50 vol.-% Mo an. Die nach der SEVNB-Methode bestimmte Bruchzähigkeit steigt hingegen nur leicht linear, so dass diese ein Maximum bei ca. 10 MPa \sqrt{m} (70 vol.-% Mo) erreicht. Die Bruchzähigkeit der Mo-haltigen Proben liegt in beiden Arbeiten im gleichen Bereich. Eine starke Differenz zeigt sich im Vergleich des 3Y-TZP. Die deutlich höhere Bruchzähigkeit

dieser Arbeit könnte durch die viel geringere Prüfgeschwindigkeit von 0,05 mm/min erreicht worden sein.

Der Vergleich der Härte zeigt die Reduzierung der Härte mit steigendem Mo-Gehalt in beiden Arbeiten.

Die gemessenen E-Moduln beider Arbeiten befinden sich im gleichen Bereich. Die geringen Abweichungen bei 10 und 20 vol.-% liegen im vertretbaren Rahmen für die RFDA-Methode und müssen nicht explizit diskutiert werden.

Zhu et al. und Lopez-Esteban et al. beschäftigten sich mit 3Y-TZP-Ni Verbundwerkstoffen.

Zhu et al. [110] stellten die Proben durch Heißpressen bei 1350 °C mit einer Haltezeit von 1 bis 2 h und N-Atmosphäre her. Die Probenabmessungen für die Biegebruchfestigkeit mit Hilfe des 3-Punkt-Biegeversuches betrugen 3x4x36 mm. Für die Bestimmung der Bruchzähigkeit wurde die SEVNB-Methode genutzt, die Abmessungen der Probe waren 2x4x22 mm. Der E-Modul konnte mit Hilfe von Dehnungsmesstreifen während des Biegeversuches berechnet werden. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 30: Vergleich der Materialeigenschaften von 3Y-TZP/Ni mit Zhu et al. [110]

	3Y-TZP		20 vol.-% Ni	
	Zhu	Franke	Zhu	Franke
σ_f [MPa]	600	1210	440	480
$K_{IC, SEVNB}$ [MPa\sqrt{m}]	4,0	12,9	3,7	5,5
HV [GPa]	8,6	12,7	7,0	8,5
E-Modul [GPa]	150	205	120	184

Es zeigen sich deutliche Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen Versuchsdurchführungen. Die geringen E-Moduln führen Zhu et al. auf einen Einfluss der Porosität zurück. Die Ergebnisse der Biegebruchfestigkeit und Bruchzähigkeit sind geringer als in dieser Arbeit. Dies kann an dem genutzten 3-Punkt-Biegeversuch und der unbekannten Prüfgeschwindigkeit liegen. Die ermittelten Härtewerte beider Arbeiten zeigen eine Abnahme der Härte mit steigendem Ni-Gehalt. Der Vergleich ist jedoch unzulässig, da die Vickershärte bei Zhu et al. mit 49,06 N (HV 5) und in dieser Arbeit mit 196,1 N (HV 20) ermittelt wurden.

Lopez-Esteban et al. [65, 111, 112] stellten 3Y-TZP-Ni Verbundwerkstoffe mit Ni-Partikelgrößen von 1,5 μm und ca. 30 nm her. Als Ni-Ausgangsstoffe kamen für die geringen Partikelgrößen Nickel(II)-nitrat Hexahydrat und für die größeren Ni-Partikel ultrafeines Ni-Pulver zum Einsatz. Die Pulvermischung aus 3Y-TZP und Ni-Partikeln bzw. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden über ein Nassverfahren hergestellt. Nach dem Trocknen wurden diese zur Erzeugung von NiO gegläht. Danach erfolgte das isostatische Pressen der Probekörper mit 200 MPa und die Reduzierung von NiO zu

metallischem Ni bei (500 °C/2 h) vor dem eigentlichen Sintern (1415 °C/2 h/90 % Ar-10 % H₂). An den Proben mit den größeren Ni-Partikeln wurde die Biegebruchfestigkeit und der E-Modul mit dem 3-Punkt-Biegeversuch und Dehnungsmesstreifen bestimmt. Die Prüfgeschwindigkeit und Probenabmessung betrugen 0,5 mm/min sowie 1x4x45 mm. Es folgte die Berechnung der Härte und Bruchzähigkeit mit den Ergebnissen der Indentermethode mit einer Eindringkraft von 490 N (HV50).

Die Ergebnisse beider Arbeiten mit gleichen Volumengehalten an Ni-Partikeln sind in Tabelle 31 gegenübergestellt.

Tabelle 31: Vergleich der Materialeigenschaften von 3Y-TZP/Ni mit Lopez-Esteban et al. [65, 111, 112]

	3Y-TZP		10 vol.-% Ni		20 vol.-% Ni	
	López	Franke	López 30 nm Ni	Franke 5 µm Ni	López 1,5 µm Ni	Franke 5 µm Ni
σ_f [MPa]	650	1210	-	625	375	479
$K_{IC, IFR}$ [MPa√m]	5,0	4,8	4,7	9,0	4,2	9,7
$K_{IC, SEVNB}$ [MPa√m]	-	12,9	-	7,4	-	5,5
HV [GPa]	9,4	12,7	11,7	10,9	4,1	8,5
E-Modul [GPa]	174	205	-	206	130	184

Dieser Vergleich zeigt ebenfalls große Unterschiede in den Ergebnissen der ermittelten Kennwerte. Es ist anzunehmen, dass die Gründe in der unterschiedlichen Versuchsdurchführung und Herstellungsmethode liegen. Lopez-Esteban et al. zeigten eine Abnahme der mechanischen Kennwerte mit steigendem Ni-Gehalt. Die Schlussfolgerung daraus war, dass die Ni-Partikel versprödet auf die Keramikmatrix wirken. Begründet wird es durch die schwache Anbindung der Ni-Partikel an die Matrix durch die reduzierende Sinteratmosphäre und der noch vorhandenen Restporosität des Verbundwerkstoffes.

Bartolomé et al. beschäftigten sich mit Nb als Partikelzusatz in 3Y-TZP [61]. Die plättchenförmigen Nb-Partikel hatten eine mittlere Größe von $d_{50} = 35 \mu\text{m}$. Die Mischung von 3Y-TZP und 20 vol.-% Nb wurde durch ein Nassverfahren aufbereitet, getrocknet und anschließend bei 1400 °C unter Ar-Atmosphäre und 45 MPa für 1 h heißgepresst. Die Ermittlung der mechanischen Kennwerte erfolgte durch den 3-Punkt-Biegeversuch an 3x4x45 mm Proben. Die Bruchzähigkeit wurde in Abhängigkeit der Risslänge als Risswiderstandskurve mit Kräften zwischen 10 und 500 N bestimmt, daher wird auf die Darstellung der Bruchzähigkeit verzichtet. Der Vergleich beider Arbeiten wird in Tabelle 32 gezeigt.

Tabelle 32: Vergleich der Materialeigenschaften von 3Y-TZP/Nb mit Bartolomé et al. [61]

	3Y-TZP		20 vol.-% Nb	
	Bartolomé	Franke	Bartolomé	Franke
σ_f [MPa]	800	1210	800	-
HV [GPa]	10,5	12,7	6,8	9,7
E-Modul [GPa]	180	205	140	174

Ebenfalls sind große Unterschiede in der Biegebruchfestigkeit und Härte zu erkennen. Bartolomé et al. nennen keine Angaben zu der Härtebestimmung und zeigen eine größere Reduzierung der Härte mit steigendem Nb-Gehalt. Die geringere Biegebruchfestigkeit der Keramikmatrix ist auf eine mögliche höhere Prüfgeschwindigkeit beim dem 3-Punkt-Biegeversuch zurückzuführen.

Für die neuartigen 316L-Kurzfaser Verbundwerkstoffe gibt es keine vergleichbaren Quellen in der Literatur. Entscheidende Anwendungen könnten diese Verbundwerkstoffe als funktionale Bauteile finden. Der deutliche Vorteil liegt in dem Versagensmechanismus. Die Matrix bricht weiterhin spröde, jedoch werden die Bruchflächen durch die Metallfasern zusammengehalten. Ein derartiges Bauteil könnte zusätzlich kontaktiert werden. Der Beginn des Versagens kann dann durch die Erhöhung des elektrischen Widerstandes vor dem eigentlichen Bruch detektiert werden, da der Widerstand durch die Verringerung des Faserquerschnitts aufgrund der plastischen Deformation beim Rissfortschritt steigt. Zum anderen werden auch Fasern aus den Rissflanken herausgezogen und dadurch die Leitfähigkeit lokal unterbrochen. Die Funktionalisierung eines solchen Bauteils wird mit \varnothing 8 μ m Fasern ab 10 vol.-% erreicht.

Für eine Orientierung werden die erreichten Werte der Bruchzähigkeit und Biegebruchfestigkeit mit der Literatur verglichen. Es folgt keine Berücksichtigung der Versuchsdurchführung. Die mechanischen Eigenschaften hängen neben der Messmethode ebenfalls von der Reinheit der Ausgangsstoffe und den Herstellungsparametern ab. Daher werden in den folgenden Tabellen die Bruchzähigkeit und Biegebruchfestigkeit einzelner Werkstoffe und Verbundwerkstoffe sowie die Ergebnisse dieser Arbeit in von-bis Bereichen zusammengefasst.

Ein Vergleich der erreichten Bruchzähigkeit mit ausgewählten keramischen Werkstoffen aus [113] ist in Bild 124 dargestellt.

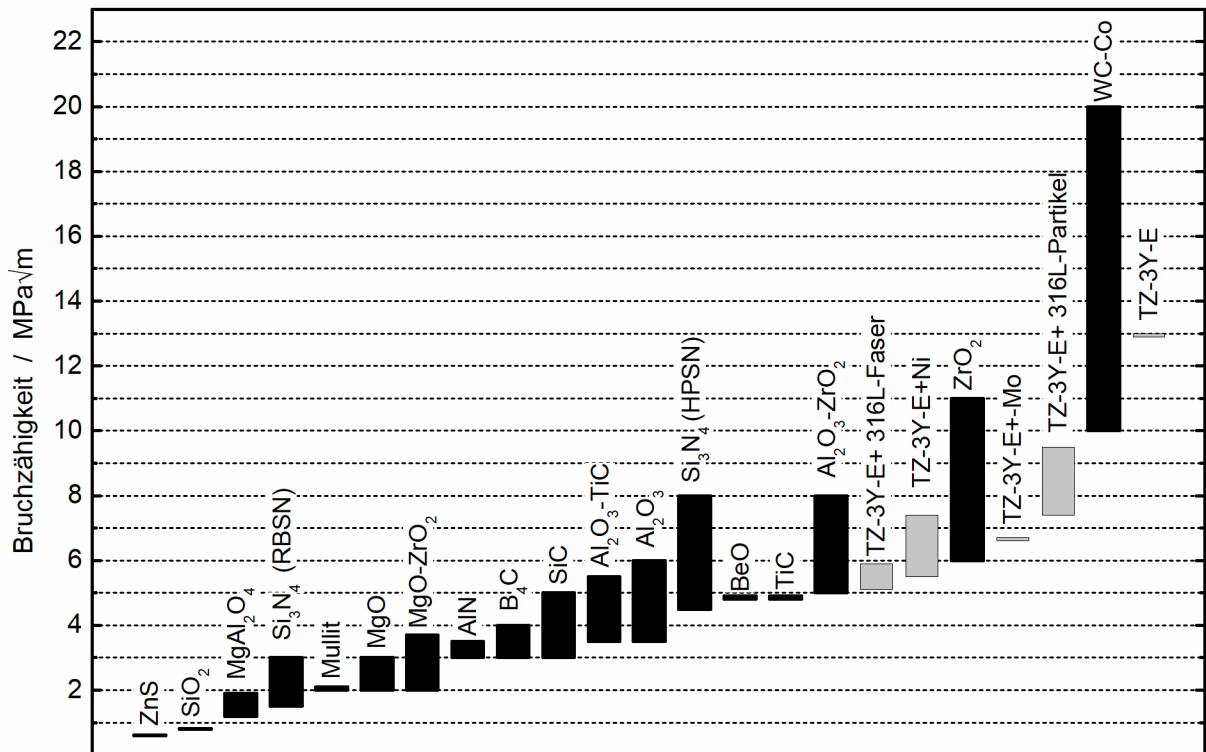


Bild 124: Bruchzähigkeit ausgewählter keramischer Werkstoffe (schwarz) im Vergleich zu den erreichten Werten (grau) [113]

Es kann gezeigt werden, dass die erreichten Bruchzähigkeiten der Keramik-Metall-Verbundwerkstoffe zwar nicht das Matrixmaterial übertreffen, jedoch im oberen Drittel des Vergleiches zu finden sind. Die Verbundwerkstoffe befinden sich auf dem Niveau von Si₃N₄ oder Al₂O₃ sowie ZrO₂. Das Matrixmaterial erreicht die höchste Bruchzähigkeit im Vergleich mit allen anderen keramischen Werkstoffen.

Der Vergleich der Biegebruchfestigkeit mit Richtgrößen aus der Literatur [113] und von Herstellerangaben [114] ist in Bild 125 gezeigt.

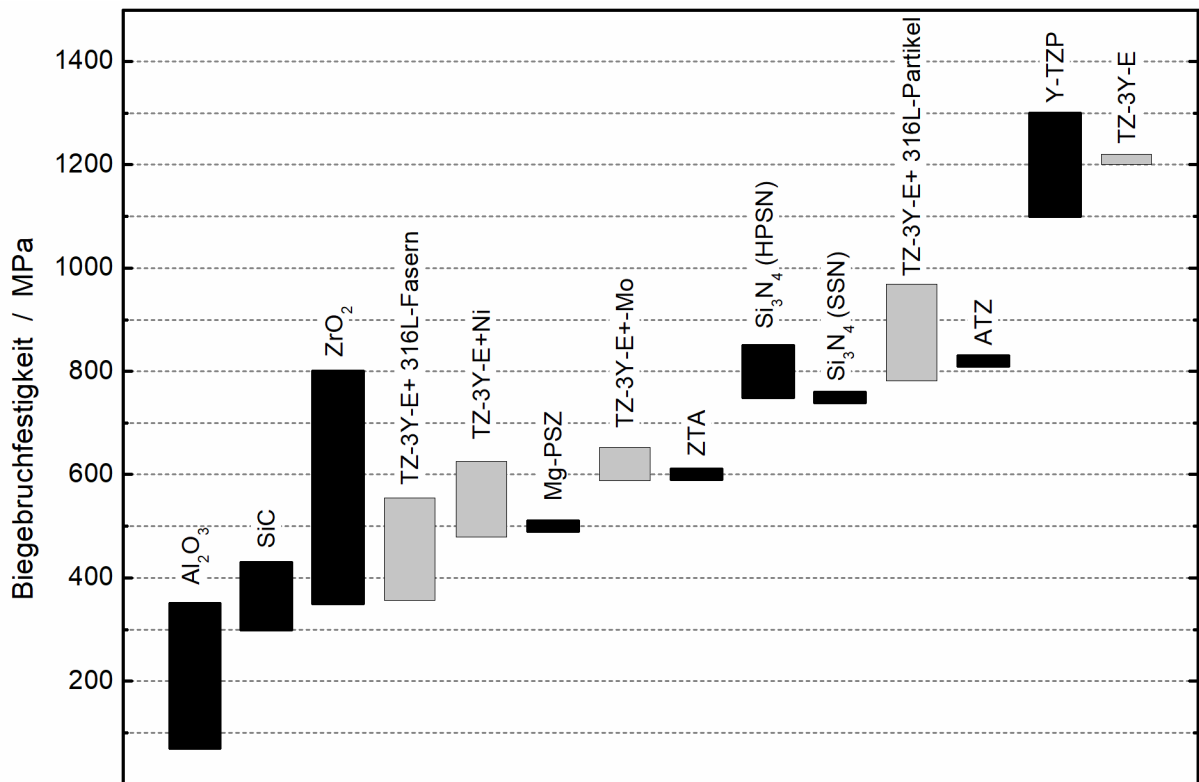


Bild 125: Biegebruchfestigkeit ausgewählter keramischer Werkstoffe (schwarz) im Vergleich zu den erreichten Werten (grau) [113, 114]

Die erreichten Biegebruchfestigkeiten der Verbundwerkstoffe liegen im Bereich von Hochleistungskeramiken und übertreffen sogar Al_2O_3 oder SiC. Es ist zu erkennen, dass die Biegebruchfestigkeit der Matrix nicht erreicht oder überschritten werden kann. Das Diagramm verdeutlicht zudem den Vorteil von Y-TZP gegenüber anderen keramischen Werkstoffen aufgrund der, mit Abstand, sehr hohen Biegebruchfestigkeit. In diesem Bereich liegt auch das hergestellte Matrixmaterial und bestätigt so die gewählten Herstellungsparameter.

8 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Kombination einer spröden Keramik (teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid) und eines Metalls, um die Bruchzähigkeit des Keramik-Verbundwerkstoffes zu erhöhen. Die Erhöhung der Schadenstoleranz gegenüber dem Totalversagen sollte durch einen duktilen Anteil in Form von Metallpartikeln oder unikalen feinsten Metallfasern erreicht werden.

Die Herstellung der Keramik-Metall-Verbundwerkstoffe erfolgte über eine speziell entwickelte Route der Pulvertechnologie. Das Einbringen metallischer Partikel (Ni, Nb, Mo, 316L) und Fasern (316L, Ø 1,5; 8; 66 µm) mit verschiedenen Volumengehalten in eine Keramikmatrix (Yttriumoxid (3 mol %) stabilisiertes Zirkoniumdioxid – 3Y-PSZ) wurde somit ermöglicht. Der Einfluss der Partikelgröße der metallischen Verstärkungsphase auf die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes konnte durch den Vergleich von Ni-Pulverpartikeln gegenüber chemisch gefällten, sub-Mikrometer großen, Ni-Partikeln untersucht werden. Zudem wurde der Einfluss des Geometriefaktors der Verstärkung, sphärisches Pulver oder zylindrische Fasern, auf die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes untersucht. Durch die spezielle und neu entwickelte Aufbereitung von Edelstahlfasersträngen zu unikalen 316L Feinstfasern konnte erstmalig der Vergleich von 316L-Partikeln mit Fasern im ähnlichen Dickenbereich erfolgen. Zusätzlich wurde der Einfluss unterschiedlicher Faserdurchmesser untersucht.

Die Konsolidierung der Proben erfolgte durch das Mehrfachheißpressen. Die hergestellten Proben wiesen eine vollständige Verdichtung bei einer Sintertemperatur von 1350 °C auf. Die reduzierende Sinteratmosphäre stabilisiert die tetragonale Phase. Somit werden die mechanischen Kennwerte nicht von der typischen spannungsinduzierten Phasentransformation des teilstabilisierten Zirkoniumdioxids überlagert.

Die Vickershärte der Verbundwerkstoffe verringerte sich wie erwartet mit steigendem Metallgehalt und ist unabhängig von der Metallart.

Die Ergebnisse der Indentermethode zeigten eine Erhöhung der Bruchzähigkeit in Abhängigkeit vom Volumengehalt der Metallpartikel in teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid-Verbundwerkstoffen. Für weitere Arbeiten wird jedoch empfohlen, auf diese Messmethode zu verzichten. Die ermittelten Werte stellen keine realen Werkstoffkennwerte dar, da zu viele unbekannte Parameter die Messergebnisse beeinflussen.

Annähernd reale Bauteilbedingungen und höheren Lasten können durch die SEVNB-Methode dargestellt werden. Bei dieser Ermittlung der Bruchzähigkeit tritt im Vergleich zur Referenz eine Reduzierung der mechanischen Kennwerte bei den Verbundwerkstoffen auf. Dies kann an einer ungenügenden Anbindung der metallischen Zweitphase liegen. Für stärkere Wechselwirkungen sollte in zukünftigen Arbeiten die Grenzfläche zwischen der Keramikmatrix und Metall tiefgründig

untersucht werden. Durch eine stärkere Anbindung, die in wirksameren Wechselwirkungen zwischen Riss und Metallverstärkung resultiert, könnte eine Erhöhung der Bruchzähigkeit oder Biegebruchfestigkeit erreicht werden. In dieser Arbeit konnte ausgehend von der Referenz durch die Zugabe von Metallpartikeln oder Edelstahlfasern keine Erhöhung der mechanischen Kennwerte gezeigt werden.

Erstmals wurden feinste Endlosfasern zu unikalenen Kurzfasern aufbereitet. Die hergestellten Kurzfasern (\varnothing 1,5 und 8 μm) sind vollständig dispergierfähig und ermöglichen in dieser Arbeit eine homogene Verteilung bis 20 vol.-% in der keramischen Matrix. Ab einem Volumengehalt von 10 % stellt sich eine elektrische Leitfähigkeit ein. Dadurch ist eine Funktionalisierung des Faserverbundwerkstoffes möglich. Die erreichte Bruchzähigkeit der faserverstärkten Verbundwerkstoffe liegt in einem Bereich von 4 bis 6 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Die Verteilung der \varnothing 8 μm Kurzfasern wurde durch die Adaption der Fasern in eine Al_2O_3 -Matrix mittels CT-Analyse hochauflösend dargestellt.

Durch die Funktionalisierung der Faserverbundwerkstoffe ist ein fortschreitendes Materialversagen durch eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes messbar. Es könnten fehlerhafte Bauteile, wie z. B. für Y-ZTP Werkstoffe übliche Pumpenbauteile, frühzeitig ausgetauscht werden. Ein Totalversagen durch einen Sprödbruch wird hingegen ab einem Volumengehalt von 10 % der \varnothing 8 μm Fasern verhindert, da die Bruchflächen bzw. Bruchstücke durch die Fasern zusammengehalten werden. Dadurch wird verhindert, dass Teile auseinanderbrechen und weitere Teile im Betrieb beschädigen und der Schaden dadurch noch größere Ausmaße annimmt.

Die Ergebnisse der Rissspitzenuntersuchungen lassen den Rückschluss zu, dass unter geringen Lasten der Rissfortschritt durch die Zugabe von metallischen Additiven gestoppt werden kann. Mit steigendem Metallgehalt erhöht sich statistisch die Möglichkeit, dass der fortschreitende Riss in einer Grenzfläche Keramik-Metall stoppt.

Das duktile Verhalten durch metallische Additive in der spröden Matrix konnte nur in den Faserverbundwerkstoffen beobachtet werden. Es zeigte sich unabhängig vom Faserdurchmesser eine plastische Verformung der Fasern. Charakteristisch für diese plastische Versagensform sind die Einschnürungen der Fasern bis zum Bruch. Die Energiedissipation ist sehr gering, so dass auch hier keine Erhöhung der mechanischen Eigenschaften festgestellt wurde.

Die Randbedingungen der Versuche haben einen enormen Einfluss auf die Messergebnisse. Für vergleichbare Aussagen müssen in weiteren Arbeiten die Prüfbedingungen angepasst werden. Diese Arbeit konnte zeigen, dass viele Arbeiten zum Thema der metallverstärkten Keramiken existieren, jedoch ein Vergleich durch die unterschiedlichen Versuchsdurchführungen fast unmöglich ist. Für eine Vergleichbarkeit sollten Standards Anwendung finden oder entwickelt werden, da es keine Normen oder Empfehlungen zur Materialcharakterisierung von Keramik-Metall-Verbundwerkstoffen gibt. Ein Beispiel für weitere Untersuchungen könnte der Vergleich

zwischen den Ergebnissen aus der Materialcharakterisierung und den realen Bauteileigenschaften sein. Durch das geringere belastete Probenvolumen beim 3-Punkt-Biegeversuch werden theoretisch höhere Festigkeiten gegenüber dem 4-Punkt-Biegeversuch erreicht. Es sollte daher für spröde Keramik-Matrix-Verbundwerkstoffe geprüft werden, welches Prüfverfahren dabei der realen Bauteilbelastung am Nächsten liegt. Zusätzlich sollten die Unterschiede in Abhängigkeit von der Prüfgeschwindigkeit herausgearbeitet werden.

Die Dispergierfähigkeit der hergestellten unikalenen metallischen Feinstfasern ermöglicht erstmalig die Erzeugung von metallfaserverstärkten Keramiken mit hohem Volumenanteil der Fasern. Weitere Untersuchungen könnten zeigen, ob mit einem Matrixwechsel, z. B. Al_2O_3 , die mechanischen Eigenschaften des Matrixmaterials erhöht werden könnten. Zum anderen ermöglicht die Funktionalisierung in Form der elektrischen Leitfähigkeit der nichtleitenden Matrix durch die Metallfasern Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der induktiven Erwärmung. Bei dieser Anwendungsmöglichkeit z. B. als Schmelztiegel, spielen die mechanischen Kennwerte aufgrund der geringen Belastung eher eine untergeordnete Rolle. Der Vorteil liegt hier in der sehr schnellen induktiven Erwärmung ohne Verwendung eines externen Heizers. Der Tiegel sollte als Gradientenwerkstoff aufgebaut werden. Das unverstärkte Matrixmaterial umschließt den Matrixkern mit der Metallfaserverstärkung. Dadurch sind die Metallfasern vor Oxidation und Korrosion, sowie thermischen Effekten geschützt. Die Temperaturwechselbeständigkeit, chemische Resistenz und geringe Benetzbarkeit zur Metallschmelze bleiben dahingegen als Vorteile bei gleichzeitiger Funktionalisierung der Keramik erhalten.

Literatur

- [1] Salmang, H., Scholze, H. u. Telle, R.: Keramik, 7., vollst. Neubearb. und erw. Aufl. Berlin: Springer 2007
- [2] Kollenberg, W.: Technische Keramik Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik, 2. Aufl. Essen: Vulkan Verlag 2009
- [3] Gauckler, L. J., Helbig, J. u. Schönholzer, U.: Grundzüge der Keramik. Skript zur Vorlesung Ingenieurkeramik I Professur für nichtmetallische Werkstoffe, Zürich 2001
- [4] Stevens, R. u. Hennicke, D.: Zirkonoxid und Zirkonoxidwerkstoffe. In: Kriegesmann, J. (Hrsg.): Technische Keramische Werkstoffe. Köln: Deutscher Wirtschaftsdienst 1992
- [5] Becher, P. F. u. Swain, M. V.: Grain-Size-Dependent Transformation Behavior in Polycrystalline Tetragonal Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* 75 (1992) 3, S. 493–502
- [6] Du Yong u. Zhanpeng, J.: Optimization and calculation of the ZrO₂-MgO system. *Calphad* 15 (1991) 1, S. 59–68
- [7] Du, Y. u. Zhanpeng, J.: Mg-O-Zr Phase Diagram, Materials Park, OH, USA.
<http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>
- [8] Li, P., Chen, I. W. u. Penner-Hahn, J. E.: Effect of Dopants on Zirconia Stabilization - An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants. *Journal of the American Ceramic Society* 77 (1994) 1, S. 118–128
- [9] Li, P., Chen, I. W. u. Penner-Hahn, J. E.: Effect of Dopants on Zirconia Stabilization - An X-ray Absorption Study: III, Charge-Compensating Dopants. *Journal of the American Ceramic Society* 77 (1994) 5, S. 1289–1295
- [10] Li, P., Chen, I. W. u. Penner-Hahn, J. E.: Effect of Dopants on Zirconia Stabilization - An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants. *Journal of the American Ceramic Society* 77 (1994) 5, S. 1281–1288
- [11] Scott, H. G.: Phase relationships in the yttria-rich part of the yttria-zirconia system. *Journal of Materials Science* 12 (1977) 2, S. 311–316
- [12] Srivastava, K. K., Patil, R. N., Choudhary, C. B., Subbarao, E. C. u. Gokhale, K. V. G. K.: Revised Phase Diagram of the System ZrO₂-YO_{1.5}. *Transactions of the Journal of the British Ceramics Society* 73 (1974) 3, S. 85–91
- [13] Stubican, V. S., Hellmann, J. R. u. Senft, G.: Phase Relationships in Some ZrO₂ Systems *Advances in Ceramics Vol.12: Science and Technology of Zirconia II* (1984)
- [14] Nettleship, I. u. Stevens, R.: Tetragonal zirconia polycrystal (TZP)—A review. *International Journal of High Technology Ceramics* 3 (1987) 1, S. 1–32
- [15] Grathwohl, G. u. Liu, T.: Crack Resistance and Fatigue of Transforming Ceramics: I, Materials in the ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ System. *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991) 2, S. 318–325
- [16] Watanabe, M., Iio, S., Fukuura, I., Claussen, N., Rühle, M. u. Heuer, A.: Ageing behaviour of Y-TZP. *Advances in Ceramics Vol.12: Science and Technology of Zirconia II* (1984), S. 391
- [17] Lange, F. F.: Transformation toughening. *Journal of Materials Science* 17 (1982) 1, S. 225–234
- [18] Chevalier, J. L., Gremillard, L. u. Deville, S.: Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants. *Annual Review of Materials Research* 37 (2007) 1, S. 1–32
- [19] Basu, B., Vleugels, J. u. van der Biest, O.: Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution. *Materials Science and Engineering A* 366 (2004) 2, S. 338–347
- [20] Eichler, J., Rödel, J., Eisele, U. u. Hoffman, M.: Effect of Grain Size on Mechanical Properties of Submicrometer 3Y-TZP: Fracture Strength and Hydrothermal Degradation. *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007) 9, S. 2830–2836
- [21] Brook, R. J., Heuer, A. u. Hobbs, L.: Preparation and electrical behavior of zirconia ceramics. *Science and Technology of Zirconia* (1981), S. 272–285
- [22] Butler, E. P.: Transformation-toughened zirconia ceramics. *Materials Science and Technology* 1 (1985) 6, S. 417–432
- [23] Chiang, Y. M., Birnie, D. P. u. Kingery, W. D.: *Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering*. John Wiley & Sons 1996
- [24] Higgins, R. A.: *Properties of Engineering Materials*. Industrial Press, Inc 1994

- [25] Cahn, R. W., Haasen, P. u. Kramer, E. J.: Materials science and technology. A comprehensive treatment. Cumulative index. Vol. 1-18. Structure and Properties of Ceramics, Vol. 11. Weinheim: VCH 1998
- [26] Rösler, J., Harders, H. u. Bäker, M.: Mechanisches Verhalten der Werkstoffe. Mit 34 Aufgaben mit Lösungen. Studium. Wiesbaden: Vieweg + Teubner 2008
- [27] Richerson, D. W.: Modern ceramic engineering properties, processing, and use in design, 3rd ed. Boca Raton: CRC 2006
- [28] Orange, G., Fantozzi, G., Homerin, P., Thevenot, F., Leriche, A. u. Cambier, F.: Preparation and characterization of a dispersion toughened ceramic for thermomechanical uses (ZTA). Part II: Thermomechanical characterization. Effect of microstructure and temperature on toughening mechanisms. *Journal of the European Ceramic Society* 9 (1992) 3, S. 177–185
- [29] Swain, M. V. u. Rose, L. R.: Strength Limitations of Transformation-Toughened Zirconia Alloys. *Journal of the American Ceramic Society* 69 (1986) 7, S. 511–518
- [30] Krenkel, W.: Ceramic matrix composites fiber reinforced ceramics and their applications. Weinheim: Wiley-VCH 2008
- [31] Donald, I. W. u. McMillan, P. W.: Ceramic-matrix composites. *Journal of Materials Science* 11 (1976) 5, S. 949–972
- [32] Gupta, T. K.: A qualitative model for the development of tough ceramics. *Journal of Materials Science* 9 (1974) 10, S. 1585–1589
- [33] Selsing, J.: Internal Stresses in Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 44 (1961) 8, S. 419
- [34] Chawla, K. K.: Ceramic Matrix Materials - Ceramic Matrix Composites. Second Edition. Boston: Springer US
- [35] Lankard, D. R.: Fiber reinforced cement-based composites. *American Ceramic Society Bulletin* 54 (1975) 3, S. 272–276
- [36] Lankard, D. R. u. Lease, D. H.: Highly reinforced precast monolithic refractories. *American Ceramic Society Bulletin* 61 (1982) 7, S. 728–732
- [37] Cailleux, E., Cutard, T. u. Bernhart, G.: Pullout of steel fibres from a refractory castable: experiment and modelling. *Mechanics of Materials* 37 (2005) 4, S. 427–445
- [38] Pemberton, S. R., Oberg, E. K., Dean, J., Tsarouchas, D., Markaki, A. E., Marston, L. u. Clyne, T. W.: The fracture energy of metal fibre reinforced ceramic composites (MFCs). *Composites Science and Technology* 71 (2011) 3, S. 266–275
- [39] Zwissler, J. G., Fine, M. E. u. Groves, G. W.: Strength and Toughness of a Ceramic Reinforced with Metal Wires. *Journal of the American Ceramic Society* 60 (1977) 9-10, S. 390–396
- [40] Baskin, Y., Harada, Y. u. Handwerk, J. H.: Some Physical Properties of Thoria Reinforced by Metal Fibers. *Journal of the American Ceramic Society* 43 (1960) 9, S. 489–492
- [41] Miller, D. G., Singleton, R. H. u. Wallace, A. V.: Metal fiber reinforced ceramic composites. *American Ceramic Society* 45 (1966), S. 513–517
- [42] Simpson, L. A. u. Wasylyshyn, A.: Fracture Energy of Al₂O₃ Containing Mo Fibers. *Journal of the American Ceramic Society* 54 (1971) 1, S. 56–57
- [43] Hing, P. u. Groves, G. W.: The strength and fracture toughness of polycrystalline magnesium oxide containing metallic particles and fibres. *Journal of Materials Science* 7 (1972) 4, S. 427–434
- [44] Yeomans, J. A.: Ductile particle ceramic matrix composites--Scientific curiosities or engineering materials? *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 7, S. 1543–1550
- [45] Sekino, T. u. Niihara, K.: Microstructural characteristics and mechanical properties for Al₂O₃/metal nanocomposites. *Nanostructured Materials* 6 (1995) 5-8, S. 663–666
- [46] Konopka, K., Olszowska-Myalska, A. u. Szafran, M.: Ceramic-metal composites with an interpenetrating network. *Materials Chemistry and Physics* 81 (2003) 2-3, S. 329–332
- [47] Konopka, K., Maj, M. u. Kurzydowski, K. J.: Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites. *Materials Characterization* 51 (2003) 5, S. 335–340

- [48] Konopka, K., Bucki, J. J., Gierlotka, S., Zielinski, W. u. Kurzydowski, K. J.: Characterization of the metal particles fraction in ceramic matrix composites fabricated under high pressure. *Materials Characterization* 56 (2006) 4-5, S. 394–398
- [49] Moorhead, A. J. u. Kim, H. E.: Strength and Magnetic Properties of a Laminated Composite of Magnetic Metal Foil and Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 5, S. 1349–1351
- [50] Ishizuka, T., Ohta, Y. u. Wakashima, K.: Fracture strength evaluation of zirconia particle-reinforced nickel matrix composites by disk-bending tests. *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals* 59 (1995) 8, S. 869–877
- [51] Hu, W., Guan, H., Sun, X., Li, S., Fukumoto, M. u. Okane, I.: Electrical and thermal conductivities of nickel-zirconia cermets. *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 8, S. 2209–2212
- [52] Jung, Y. G., Choi, S. C., Oh, C. S. u. Paik, U. G.: Residual stress and thermal properties of zirconia/metal (nickel, stainless steel 304) functionally graded materials fabricated by hot pressing. *Journal of Materials Science* 32 (1997) 14, S. 3841–3850
- [53] Kawashima, T. u. Hishinuma, M.: Thermal properties of porous Ni/YSZ particulate composites at high temperatures. *Materials Transactions, JIM* 37 (1996) 9, S. 1518–1524
- [54] Kondo, H., Sekino, T., Choa, Y. H. u. Niihara, K.: Mechanical Properties of 3Y-ZrO₂/Ni Composites Prepared by Reductive Sintering, 161-163. 1999
- [55] Nawa, M., Yamazaki, K., Sekino, T. u. Niihara, K.: Microstructure and mechanical behaviour of 3Y-TZP/Mo nanocomposites possessing a novel interpenetrated intragranular microstructure. *Journal of Materials Science* 31 (1996) 11, S. 2849–2858
- [56] Tamburini, U., Arimondi, M., Maglia, F., Spinolo, G. u. Munir, Z. A.: Nickel/Yttria-Stabilized Zirconia Cermets from Combustion Synthesis: Effect of Process Parameters on Product Microstructure. *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 7, S. 1765–1772
- [57] Wenquan, Z., Jianxin, X., Changjing, Z. u. Zhiguo, Y.: Investigation of sintering process on composite of stainless steel and zirconia. *Journal of Material Science & Technology* 18 (2002) 1, S. 10–12
- [58] Yamada, Y., Kawasaki, A., Taya, M. u. Watanabe, R.: Effect of debonding at the phase interface on Young's modulus in sintered PSZ/stainless steel composite. *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals* 58 (1994) 2, S. 162–168
- [59] Minh, N. Q.: Ceramic Fuel Cells. *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 3, S. 563–588
- [60] López-Esteban, S., Diaz, M. u. Moya, J. S.: Rheology of zirconia/nickel particulate system and microstructure of composites. *Composites Science and Technology* 67 (2007) 11–12, S. 2303–2310
- [61] Bartolomé, J. F., Beltrán, J. I., Gutiérrez-González, C. F., Pecharromán, C., Munoz, M. C. u. Moya, J. S.: Influence of ceramic-metal interface adhesion on crack growth resistance of ZrO₂-Nb ceramic matrix composites. *Acta Materialia* 56 (2008) 14, S. 3358–3366
- [62] Bartolomé, J. F., Diaz, M., Requena, J., Moya, J. S. u. Tomsia, A. P.: Synergistic toughening mechanism in 3Y-TZP/Nb composites. *Acta Materialia* 55 (2007) 17, S. 5924–5933
- [63] Nawa, M., Sekino, T. u. Niihara, K.: Fabrication and mechanical behaviour of Al₂O₃/Mo nanocomposites. *Journal of Materials Science* 29 (1994) 12, S. 3185–3192
- [64] Shiota, I. u. Miyamoto, Y.: Functionally graded materials 1996. *Proceedings of the 4th International Symposium on Functionally Graded Materials*, AIST Tsukuba Research Center, Tsukuba, Japan, October 21–24, 1996, S. 203–208
- [65] López-Esteban, S., Bartolomé, J., Moya, J., Sagisaka, A., Matsumoto, K. u. Tanimoto, T.: Tensile Behaviour of 3Y-TZP/Ni Composites. *Key Engineering Materials* 223 (2002), S. 79–82
- [66] Edrees, H. J. u. Hendry, A.: Shrinkage and densification of particulate reinforced ceramic matrix composites. *British Ceramic Transactions* 98 (1999) 1, S. 6–11
- [67] Faber, K. T. u. Evans, A. G.: Crack deflection processes--I. Theory. *Acta Metallurgica* 31 (1983) 4, S. 565–576
- [68] Faber, K. T. u. Evans, A. G.: Crack deflection processes--II. Experiment. *Acta Metallurgica* 31 (1983) 4, S. 577–584
- [69] Ziegler, G. u. Huttner, W.: Engineering Properties of Carbon--Carbon and Ceramic-Matrix Composites. *Engineered Materials Handbook Vol. 4: Ceramics and Glasses (USA)* (1991), S. 835–844

- [70] Sigl, L. S., Mataga, P. A., Dalgleish, B. J., McMeeking, R. M. u. Evans, A. G.: On the toughness of brittle materials reinforced with a ductile phase. *Acta Metallurgica* 36 (1988) 4, S. 945–953
- [71] Budiansky, B., Amazigo, J. C. u. Evans, A. G.: Small-scale crack bridging and the fracture toughness of particulate-reinforced ceramics. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 36 (1988) 2, S. 167–187
- [72] Krstic, V., Nicholson, P. S. u. Hoagland, R. G.: Toughening of Glasses by Metallic Particles. *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981) 9, S. 499–504
- [73] Lange, F. F.: The interaction of a crack front with a second-phase dispersion. *Philosophical Magazine* 22 (1970) 179, S. 983–992
- [74] Evans, A. G.: The strength of brittle materials containing second phase dispersions. *Philosophical Magazine* 26 (1972) 6, S. 1327–1344
- [75] Davidge, R. W. u. Green, T. J.: The strength of two-phase ceramic/glass materials. *Journal of Materials Science* 3 (1968) 6, S. 629–634
- [76] Dees, D. W., Claar, T. D., Easler, T. E., Fee, D. C. u. Mrazek, F. C.: Conductivity of Porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ Cermets. *Journal of The Electrochemical Society* 134 (1987) 9, S. 2141–2146
- [77] Guichard, J. L., Tillement, O. u. Mocellin, A.: Alumina-chromium cermets by hot-pressing of nanocomposite powders. *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998) 12, S. 1743–1752
- [78] Lide, D. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition (CD-ROM Version 2010). Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis 2010
- [79] Kelly, A. u. Warren, R.: Carbon/carbon, cement, and ceramic matrix composites. *Comprehensive composite materials*, / ed.-in-chief: Anthony Kelly, Carl Zweben ; vol. 4. Amsterdam [u.a.]: Elsevier 2000
- [80] Barsoum, M. W.: *Fundamentals of ceramics*. McGraw-Hill series in materials science and engineering. Bristol, UK, Philadelphia, PA: Institute of Physics Pub. 2003
- [81] Chawla, N. u. Chawla, K. K.: *Metal Matrix Composites*. New York: Springer 2006
- [82] Riehle, M. u. Simmchen, E.: *Grundlagen der Werkstofftechnik*. Mit 32 Tabellen. Stuttgart: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie 2000
- [83] Turner, P. S.: Thermal-expansion stresses in reinforced plastics. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 37 (1946) 4, S. 239
- [84] Kerner, E. H.: The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media. *Proceedings of the Physical Society*. Section B 69 (1956) 8, S. 808
- [85] Vaidya, R. U. u. Chawla, K. K.: Thermal expansion of metal-matrix composites. *Composites Science and Technology* 50 (1994) 1, S. 13–22
- [86] Economos, G. u. Kingery, W. D.: Metal-Ceramic Interactions: II, Metal-Oxide Interfacial Reactions at Elevated Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society* 36 (1953) 12, S. 403–409
- [87] DIN EN ISO 3369:2010-08. *Undurchlässige Sintermetallwerkstoffe und Hartmetalle - Ermittlung der Dichte*
- [88] RFDA System 23. Manual, RFDA- MF, B. Bollen, Belgien 2006
- [89] Warren, R.: *Ceramic-Matrix Composites*. Springer 1991
- [90] DIN EN 843-4:2005-08. *Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 4: Härteprüfung nach Vickers, Knoop und Rockwell*
- [91] Matsumoto, R. L. K.: Evaluation of Fracture Toughness Determination Methods as Applied to Ceria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal. *Journal of the American Ceramic Society* 70 (1987) 12, C-366
- [92] Anstis, G., Chantikul, P., Lawn, B. u. Marshall, D.: A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981) 9, S. 533–538
- [93] Lawn, B., Evans, A. G. u. MARSHALL, D. B.: Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System. *Journal of the American Ceramic Society* 63 (1980) 9-10, S. 574–581
- [94] Shetty, D. K., Wright, I. G., Mincer, P. N. u. Clauer, A. H.: Indentation fracture of WC-Co cermets. *Journal of Materials Science* 20 (1985) 5, S. 1873–1882

- [95] ISO 14627:2012; 2012. *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for fracture resistance of silicon nitride materials for rolling bearing balls at room temperature by indentation fracture (IF) method*
- [96] Niihara, K., Morena, R. u. Hasselman, D. P. H.: Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Materials Science Letters* 1 (1982) 1, S. 13–16
- [97] Frank Bergner: Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Messung zur Materialcharakterisierung. In: DGZfP-Berichtsband
- [98] Cox, H. L.: The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics* 3 (1952), S. 72–79
- [99] Kelly, A., Chou, T. W., Talreja, R., Clyne, T. W., Warren, R., Carlsson, L. u. Bader, M. G.: *Comprehensive composite materials*. Amsterdam: Elsevier 2000
- [100] DIN EN 843-1:2008-08. *Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur - Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit*
- [101] Lee, W. E. u. Rainforth, W. M.: *Ceramic microstructures. Property control by processing*. London, New York: Chapman & Hall 1994
- [102] Schneider, S. (Hrsg.): *Engineering properties of zirconia*, in *Engineered Materials Handbook Vol. 4: Ceramics and Glasses*. *Engineered Materials Handbook Vol. 4: Ceramics and Glasses*, Bd. 4. Pittsburgh, PA: ASM International 1991
- [103] Zhan, G.-D., Lai, T.-R., Shi, J.-L., Yen, T.-S., Zhou, Y. u. Zhang, Y.-Z.: Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals containing dispersed TiC particles. *Journal of Materials Science* 31 (1996) 11, S. 2903–2907
- [104] Strecker, K., Ribeiro, S. u. Hoffmann, M.-J.: Fracture toughness measurements of LPS-SiC: a comparison of the indentation technique and the SEVNB method. *Materials Research* 8 (2005) 2, S. 121–124
- [105] Bigg, D. M.: Mechanical, thermal, and electrical properties of metal fiber-filled polymer composites. *Polymer Engineering and Science* 19 (1979) 16, S. 1188–1192
- [106] Döring, H., Garche, J., Clasen, H. u. Meissner, E.: Effect of electronically conductive additives to the positive active material on the performance of lead-acid batteries. 30th International Symposium on Automotive Technology & Automation, ISATA (1997), S. 143–151
- [107] Quinn, G. D. u. Bradt, R. C.: On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test. *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007) 3, S. 673–680
- [108] Wildan, M. W.: *Zirconia-matrix composites reinforced with metal*. University of Strathclyde 2000
- [109] Gordon England: Calculator for Conversion between Vickers Hardness Number and SI Units MPa and GPa. <http://www.gordonengland.co.uk/hardness/hvconv.htm>
- [110] Zhu, J. C., Lee, S. Y., Yin, Z. D. u. Lai, Z. H.: Mechanical Performance of ZrO₂-Ni Functionally Graded Material by Powder Metallurgy. In: *Functionally Graded Materials 1996*. Elsevier 1997, S. 203–208
- [111] López-Esteban, S., Rodríguez-Suárez, T., Esteban-Betegón, F., Pecharrmán, C. u. Moya, J. S.: Mechanical properties and interfaces of zirconia/nickel in micro - and nanocomposites. *Journal of Materials Science* 41 (2006) 16, S. 5194–5199
- [112] López, S., Bartolomé, J. F., Moya, J. S. u. Tanimoto, T.: Mechanical Performance of 3Y-TZP/Ni Composites. Tensile, Bending, and Uniaxial Fatigue Tests. *Journal of Materials Research* 17 (2002) 07, S. 1592–1600
- [113] Munz, D. u. Fett, T.: *Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe Versagensablauf, Werkstoffauswahl, Dimensionierung*. Berlin etc: Springer 1989
- [114] BCE Special Ceramics GmbH: *Hochleistungskeramiken im Vergleich. Datenblätter*. <http://www.bce-special-ceramics.de/hochleistungskeramik/vergleich/>